

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES  
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum  
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum  
5. Juni 2003 (05.06.2003)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer  
WO 03/046053 A1

(51) Internationale Patentklassifikation<sup>7</sup>: C08G 73/06

(74) Anwalt: GROSS, Felix; Maikowski & Ninnemann, Postfach 15 09 20, 10671 Berlin (DE).

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/DE02/04305

(81) Bestimmungsstaaten (national): AE, AG, AL, AM, AT,

(22) Internationales Anmeldedatum: 19. November 2002 (19.11.2002)

AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(84) Bestimmungsstaaten (regional): ARIPO-Patent (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, SK, TR), OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

Veröffentlicht:

- mit internationalem Recherchenbericht
- vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche geltenden Frist; Veröffentlichung wird wiederholt, falls Änderungen eintreffen

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: PRODUCTS, ESPECIALLY MOULDING MATERIALS OF POLYMERS CONTAINING TRIAZINE SEGMENTS, METHOD FOR THE PRODUCTION THEREOF AND USES OF THE SAME

(54) Bezeichnung: ERZEUGNISSE, INSBESONDERE FORMMASSEN AUS TRIAZINSEGMENTE ENTHALTENDEN POLYMEREN, VERFAHREN ZU DEREN HERSTELLUNG UND VERWENDUNGEN

(57) Abstract: The invention relates to products, especially moulding materials of polymers containing triazine segments and consisting of mixtures of melttable 4-18 ring oligotriazine ethers which are soluble in highly polar solvents, and in which the triazine rings are predominantly linked by alkylene diamino groups. Said moulding materials can contain up to 50 mass % of other reactive polymers such as ethylene copolymers, maleic acid anhydride copolymers, modified maleic acid anhydride copolymers, poly(meth)acrylates, polyamides, polyester and/or polyurethanes, up to 75 mass % of filling materials and/or reinforcing fibres, and up to 2 mass % of stabilisers, UV absorbers and/or auxiliary agents. The moulding materials of polymers containing triazine segments can be processed by means of conventional fusion methods and can be used as hot-melt adhesives and for producing plates, tubes, profiles, injection moulded parts, fibres, coatings and foamed material.

WO 03/046053 A1

(57) Zusammenfassung: Erzeugnisse, insbesondere Formmassen aus Triazinsegmente enthaltenden Polymeren bestehen aus Mischungen aus schmelzbaren, in stark polaren Lösungsmitteln löslichen 4- bis 18-Kern-Oligotriazin-ethern, in denen die Triazinringe überwiegend durch Alkyldiaminogruppen verknüpft sind, wobei die Formmassen bis zu 50 Masse% weitere reaktive Polymere vom Typ Ethylen-Copolymere, Maleinsäureanhydrid-Copolymere, modifizierte Maleinsäureanhydrid-Copolymere, Poly(meth)acrylate, Polyamide, Polyester und/oder Polyurethane, bis zu 75 Masse% Füllstoffe und/oder Verstärkungsfasern, sowie bis zu 2 Masse% Stabilisatoren, UV-Absorber und/oder Hilfsstoffe, enthalten können. Die Formmassen aus Triazinsegmente enthaltenden Polymeren lassen sich nach üblichen Verfahren der Schmelzverarbeitung verarbeiten und können als Schmelzkleber und zur Herstellung von Platten, Rohren, Profilen, Spritzgussteilen, Fasern, Beschichtungen und Schaumstoffen eingesetzt werden.

Erzeugnisse, insbesondere Formmassen aus Triazinsegmenten enthaltenden Polymeren, Verfahren zu deren Herstellung und Verwendungen

Die Erfindung betrifft Erzeugnisse, insbesondere Formmassen aus Triazinsegmenten enthaltenden Polymeren sowie Verfahren zu deren Herstellung und Verwendungen der Erzeugnisse.

Unter einem Erzeugnis wird in dieser Anmeldung sowohl ein Endprodukt (z.B. ein Spritzgussteil) als auch eine Formmasse verstanden, die als Zwischenprodukt dient. Formmassen sind ungeformte Erzeugnisse, die unter Einwirkung mechanischer Kräfte innerhalb eines bestimmten Temperaturbereichs durch Formung bleibend zu Formteilen oder Halbzeugen geformt werden können. Wenn in dieser Anmeldung Erzeugnissen beschrieben werden, so werden z.B. Endprodukte und Formmassen angesprochen. Soll explizit auf Formmassen Bezug genommen werden, so werden diese direkt erwähnt.

Somit umfasst diese Erfindung insbesondere Verfahren zur Herstellung von Endprodukten als auch Verfahren zu Herstellung von Formmassen.

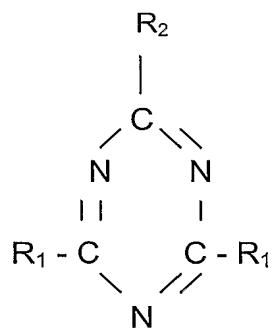
Erzeugnisse aus Triazinsegmenten enthaltenden Polymeren wie Melamin-Formaldehyd-Harze oder Melamin-Harnstoff-Formaldehyd-Harze in Form von Beschichtungen, Schichtpressstoffen, Laminaten, Formstoffen im Haushaltbereich und der Elektro-industrie, Fasern oder Schäumen [Ullmanns Encyclopedia of Industrial Chemistry (1987), Vol. A2, 130-131] sind bekannt. Von Nachteil bei der Herstellung von Halbzeugen oder Formstoffen aus Melaminharzen ist die schwierige Verarbeitbarkeit nach üblichen thermoplastischen Verarbeitungsverfahren wie Extrusion, Spritzguss oder Blasformen, da hochmolekulare Melaminharze vernetzt und unschmelzbar sind. Unvernetzte niedermolekulare Melaminharz-Vorkondensate besitzen eine zu geringe Schmelzviskosität für diese Verarbeitungsverfahren und können lediglich als hochgefüllte Formmassen bei langen Zykluszeiten unter Härtung der Erzeugnisse verarbeitet werden (Woebcken, W., Kunststoff-Handbuch Bd. 10 "Duroplaste", Carl Hanser Verl. München 1988, S. 266-274). Fasern (EP 0093 965 A1), Schäume (EP 0017671 A1) oder Beschichtungen (WO 96/20239 A1) aus Melaminharzen können auf Grund der niedrigen Schmelzviskosität der Melaminharzvorkondensate nur ausgehend von Lösungen der Melaminharzvorkondensate unter Aushärtung während der Formgebung hergestellt werden. Darüber hinaus führen die flüchtigen Nebenprodukte bei der Polykondensation der Aminoplastvorkondensate zu Mikroporen oder Rissen in der Oberfläche der Produkte.

Somit entstehen Materialien, die eine herabgesetzte Resistenz gegenüber Umwelteinflüssen besitzen.

Bekannt sind weiterhin hochmolekulare lineare Polytriazine mit aromatischen Brückengliedern (Bjuller, K., Teplo- i Termostoikie Polimery, Khimiya, Moskva 1984, S. 565-581). Diese linearen Polytriazine besitzen Glastemperaturen über 200°C und lassen sich nicht unzersetzt aufschmelzen.

Es besteht die Aufgabe, Erzeugnisse, insbesondere Formmassen der genannten Art zu schaffen, die sich nach üblichen thermoplastischen Verarbeitungsverfahren der Schmelzeverarbeitung wie Extrusion, Spritzguss oder Blasformen verarbeiten lassen.

Die erfindungsgemäße Aufgabe wird durch Erzeugnisse, insbesondere Formmassen aus Triazinsegmenten enthaltenden Polymeren gelöst, wobei die Triazinsegmente enthaltenden Polymere erfindungsgemäß Mischungen aus schmelzbaren 4- bis 18-Kern-Oligotriazinethern auf Basis von Aminotriazinethern der Struktur



$R_1 = R_4\text{-O-CHR}_3\text{-NH-} ; [R_4\text{-O-CHR}_3]_2\text{N-}$

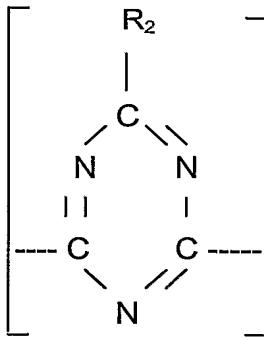
$R_2 = -\text{NH}_2, -\text{NH-CHR}_3\text{-OR}_4, -\text{N}[\text{CHR}_3\text{-O-}R_4]_2, -\text{CH}_3, -\text{C}_3\text{H}_7, -\text{C}_6\text{H}_5, -\text{OH}, \text{Phthalimido-}, \text{Succinimido-},$

$R_3 = \text{H oder C}_1\text{-C}_7 - \text{Alkyl};$

$R_4 = \text{C}_1\text{-C}_{18} - \text{Alkyl; H,}$

sind.

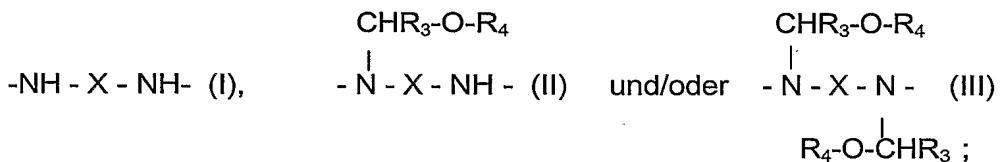
Bei einer bevorzugten Ausführungsform sind die Triazinsegmente in den Oligotriazinethern



R<sub>2</sub> = -NH<sub>2</sub>, -NH-CHR<sub>3</sub>-OR<sub>4</sub>, -N[CHR<sub>3</sub>-O-R<sub>4</sub>]<sub>2</sub>, -CH<sub>3</sub>, -C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>, -C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>,  
 R<sub>3</sub> = H oder C<sub>1</sub>-C<sub>7</sub> - Alkyl;  
 R<sub>4</sub> = C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub> - Alkyl; H,

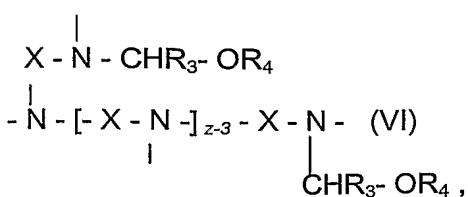
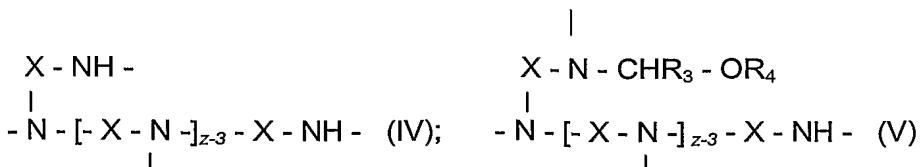
durch Brückenglieder zu 4- bis 18-Kern-Oligotriazinethern mit linearer und/oder verzweigter Struktur verknüpft sind.

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform bilden die Brückenglieder bei linearer Verknüpfung der Triazinringe den Typ I bis III

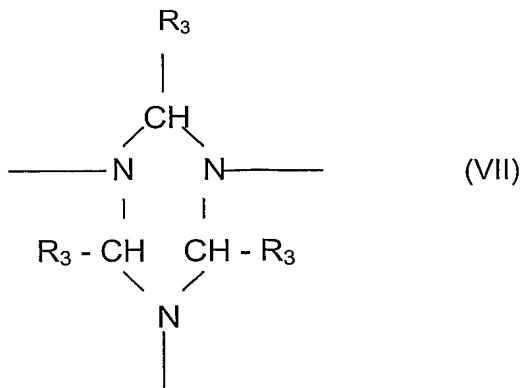


wobei X =  $\text{CHR}_3$  und gegebenenfalls  $\text{CHR}_3 - \text{O} - \text{CHR}_3$  ist,

Mit Vorteil sind die Brückenglieder bei verzweigter Struktur ( $z > v + 2$ ;  $z$  = Zahl der verknüpften Triazinringe;  $v$  = Zahl der Verzweigungspunkte) sowohl Brückenglieder von Typ I bis III in den linearen Kettensegmenten als auch Brückenglieder vom Typ IV bis VII in den durchgängig verzweigten Kettensegmenten ( $z = v + 2$ ):



wobei  $X \equiv \text{CH}_2$ , und gegebenenfalls  $\text{CH}_3 - \text{O} - \text{CH}_3$  ist.



$R_3$  = H oder  $C_1-C_7$  - Alkyl;  
 $R_4$  =  $C_1-C_{18}$  - Alkyl; H,

Bei einer weiteren vorteilhaften Ausführungsform ist der Substituent  $R_4$  in den Aminotriazinethern bzw. Oligotriazinethern ausschließlich  $C_1-C_{18}$  - Alkyl oder überwiegend  $C_1-C_{18}$  - Alkyl.

Auch ist es vorteilhaft, wenn in den Oligotriazinethern das Molverhältnis Ethergruppen/Triazinsegmente 1 : 2 bis 4,5 : 1 beträgt.

Ein weitere vorteilhafte Ausgestaltung besteht darin, dass Oligotriazinether, bei denen in den Brückenglieder  $X = CHR_3 - O - CHR_3$  ist, bis zu 35 Masse% in den Formmassen aus Triazinsegmente enthaltenden Polymeren enthalten,

Mit Vorteil enthalten die Erzeugnisse, insbesondere die Formmassen aus Triazinsegmente enthaltenden Polymeren gegebenenfalls bis zu 75 Masse% Füllstoffe und/oder Verstärkungsfasern, bis zu 50 Masse% weitere reaktive Polymere vom Typ Ethylen-Copolymere, Maleinsäureanhydrid-Copolymere, modifizierte Maleinsäureanhydrid-Copolymere, Poly(meth)acrylate, Polyamide, Polyester und/oder Polyurethane, sowie bis zu 2 Masse% Stabilisatoren, UV-Absorber und/oder Hilfsstoffe.

Bei einer vorteilhaften Ausgestaltung sind die Oligotriazinether in polaren Lösungsmitteln vom Typ  $C_1-C_{10}$ -Alkohole, Dimethylformamid oder Dimethylsulfoxid löslich. Vorteilhafterweise werden die Erzeugnisse durch thermoplastische Verarbeitung von

Formmassen aus Mischungen von schmelzbaren 4- bis 18 Kern-Oligotriazinethern auf der Basis der Struktur gemäß Anspruch 1 hergestellt.

Auch ist es vorteilhaft, wenn die Formmassen in Form von zylindrischen, linsenförmigen, pastillenförmigen oder kugelförmigen Partikeln mit einem mittleren Durchmesser von 0,5 bis 8 mm vorliegen.

Bevorzugt sind die Erzeugnisse aus Triazinsegmente enthaltenden Polymeren Halbzeuge, insbesondere Platten, Rohre, Profile, Beschichtungen, Schaumstoffe oder Fasern, oder Formstoffe, insbesondere Spritzgussteile, nach dem Harzinfusions- bzw. Harzinjektionsverfahren hergestellte Bauteile oder aus Fasern nach der Wickel-, Flecht- oder Pultrusionstechnik und nachfolgender Harzimprägnierung hergestellte Bauteile.

Bevorzugt werden Erzeugnisse aus Triazinsegmente enthaltenden Polymeren, bei denen die eingesetzten Formmassen aus Mischungen von Oligotriazinethern bestehen, bei denen  $R_2 = -NH_2$ ,  $-NH-CHR_3-OR_4$ , oder  $-N[CHR_3-O-R_4]_2$ ;

$R_3 = H$ ;

$R_4 = C_1-C_{18}$  - Alkyl oder H;

bedeuten.

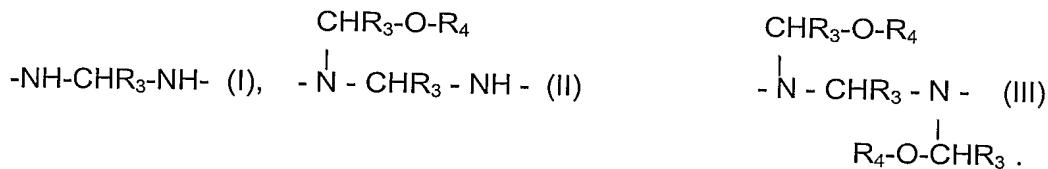
Bevorzugt werden als Oligotriazinether in den Formmassen aus Triazinsegmente enthaltenden Polymeren 4- bis 8-Kern-Oligotriazinether, die 4 bis 8 Triazinzyklen im Makromolekül enthalten.

In den Formmassen aus Triazinsegmente enthaltenden Polymeren sind die Oligotriazinether in den Mischungen bevorzugt Oligotriazinether mit  $R_3 = H$ .

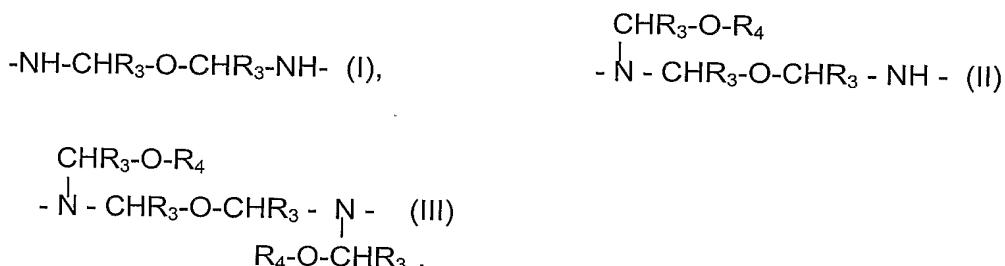
Bevorzugt enthalten die Mischungen aus Oligotriazinethern in den Formmassen aus Triazinsegmente enthaltenden Polymeren 70 bis 90 Masse% Oligotriazinether in linearer Verknüpfung.

Die Erzeugnisse aus Triazinsegmente enthaltenden Polymeren werden bevorzugt aus Formmassen hergestellt, die Mischungen aus Oligotriazinethern mit 70 bis 90 Masse% Oligotriazinethern enthalten, in denen die Triazinsegmente durch  $-NH-CHR_3-NH-$  - Gruppen verknüpft sind.

Die Brückenglieder bei linearer Verknüpfung der Triazinringe des Typs I bis III für X = CHR<sub>3</sub> besitzen die Struktur



Bei X = CHR<sub>3</sub> - O - CHR<sub>3</sub> besitzen die Brückenglieder des Typs I bis III die Struktur



Die Mischungen aus Oligotriazinethern in den Formmassen aus Triazinsegmenten enthaltenden Polymeren können Gemische aus Oligotriazinethern mit gleichem oder unterschiedlichem Substituent R<sub>2</sub> = -NH<sub>2</sub>, -NH-CHR<sub>3</sub>-OR<sub>4</sub>, -N[CHR<sub>3</sub>-O-R<sub>4</sub>]<sub>2</sub>, -CH<sub>3</sub>, -C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>, -C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, -OH, Phthalimido-, Succinimido- sein.

Beispiele für geeignete Füllstoffe, die in den Formmassen aus Triazinsegmenten enthaltenden Polymeren bis zu 75 Masse% enthalten sein können, sind Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Al(OH)<sub>3</sub>, Bariumsulfat, Calciumcarbonat, Glaskugeln, Kieselerde, Glimmer, Quarzmehl, Schiefermehl, Mikrohohlkugeln, Ruß, Talkum, Gesteinsmehl, Holzmehl, Cellulosepulver und/oder Schalen- und Kernmehle wie Erdnussschalenmehl oder Olivenkernmehl. Bevorzugt werden als Füllstoffe Schichtsilikate vom Typ Montmorillonit, Bentonit, Kaolinit, Muskovit, Hectorit, Fluorhectorit, Kanemit, Revardit, Grumantit, Illerit, Saponit, Beidelit, Nontronit, Stevensit, Laponit, Taneolit, Vermiculit, Halloysit, Volkonskoit, Magadit, Rectorit, Kenyait, Sauconit, Borfluorphlogopite und/oder synthetische Smectite.

Beispiele für geeignete Verstärkungsfasern, die in den Formmassen aus Triazinsegmenten enthaltenden Polymeren bis zu 75 Masse% enthalten sein können, sind anorganische Fasern, insbesondere Glasfasern und/oder Kohlenstofffasern, Naturfasern, insbesondere Cellulosefasern wie Flachs, Jute, Kenaf und Holzfasern, und/oder Kunststofffasern, insbe-

sondere Fasern aus Polyacrylnitril, Polyvinylalkohol, Polyvinylacetat, Polypropylen, Polyestern und/oder Polyamiden.

Beispiele für reaktive Polymere vom Typ Ethylen-Copolymere, die in den Erzeugnisse, insbesondere Formmassen aus Triazinsegmenten enthaltenden Polymeren bis zu 50 Masse% enthalten sein können, sind teilverseifte Ethylen-Vinylacetat-Copolymere, Ethylen-Butylacrylat-Acrylsäure-Copolymeren, Ethylen-Hydroxyethylacrylat-Copolymere oder Ethylen-Butylacrylat-Glycidylmeth-acrylat-Copolymere.

Beispiele für reaktive Polymere vom Typ Maleinsäureanhydrid-Copolymere, die in den Erzeugnisse, insbesondere Formmassen aus Triazinsegmenten enthaltenden Polymeren bis zu 50 Masse% enthalten sein können, sind C<sub>2</sub>-C<sub>20</sub>-Olefin - Maleinsäureanhydrid-Copolymere oder Copolymeren aus Maleinsäureanhydrid und C<sub>8</sub>-C<sub>20</sub>-Vinylaromaten.

Beispiele für die C<sub>2</sub>-C<sub>20</sub>-Olefin - Komponenten, die in den Maleinsäureanhydrid-Copolymeren enthalten sein können, sind Ethylen, Propylen, Buten-1, Isobuten, Diisobuten, Hexen-1, Octen-1, Hepten-1, Penten-1, 3-Methylbuten-1, 4-Methylpenten-1, Methylethylpenten-1, Ethylpenten-1, Ethylhexen-1, Octadecen-1 und 5,6-Dimethylnorbornen.

Beispiele für die C<sub>8</sub>-C<sub>20</sub>-Vinylaromaten - Komponenten, die in den Maleinsäureanhydrid-Copolymeren enthalten sein können, sind Styren,  $\alpha$ -Methylstyren, Dimethylstyren, Isopropenylstyren, p-Methylstyren und Vinylbiphenyl.

Die in den Erzeugnisse, insbesondere den Formmassen aus Triazinsegmenten enthaltenden Polymeren gegebenenfalls enthaltenen modifizierten Maleinsäureanhydrid-Copolymere sind bevorzugt partiell oder vollständig veresterte, amidierte bzw. imidierte Maleinsäureanhydrid-Copolymere.

Besonders geeignet sind modifizierten Copolymeren aus Maleinsäureanhydrid und C<sub>2</sub>-C<sub>20</sub>-Olefinen bzw. C<sub>8</sub>-C<sub>20</sub>-Vinylaromaten mit einem Molverhältnis von 1 : 1 bis 1 : 9 und Molmassen-Gewichtsmitteln von 5000 bis 500000, die mit Ammoniak, C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>-Monoalkylaminen, C<sub>6</sub>-C<sub>18</sub>-aromatischen Monoaminen, C<sub>2</sub>-C<sub>18</sub>-Monoaminoalkoholen, monoaminierten Poly(C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>-alkylen)oxiden einer Molmasse von 400 bis 3000, und/oder monoveretherten Poly(C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>-alkylen)oxiden einer Molmasse von 100 bis 10000 umgesetzt worden sind, wobei das Molverhältnis Anhydridgruppen Copolymer / Ammoniak, Aminogruppen C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>-Monoalkylamine, C<sub>6</sub>-C<sub>18</sub>-aromatische Monoamine, C<sub>2</sub>-C<sub>18</sub>-Monoaminoalkohole

bzw. monoaminiertes Poly-(C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>-alkylen)oxid und/oder Hydroxygruppen Poly(C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>-alkylen)oxid 1 : 1 bis 20 : 1 beträgt.

Beispiele für reaktive Polymere vom Typ Poly(meth)acrylate, die in den Erzeugnissen, insbesondere den Formmassen aus Triazinsegmenten enthaltenden Polymeren bis zu 50 Masse% enthalten sein können, sind Copolymeren auf Basis von funktionellen ungesättigten (Meth)acrylatmonomeren wie Acrylsäure, Hydroxyethylacrylat, Glycidylacrylat, Methacrylsäure, Hydroxybutylmethacrylat, oder Glycidylmethacrylat und nichtfunktionellen ungesättigten (Meth)acrylatmonomeren wie Ethylacrylat, Butylacrylat, Ethylhexylacrylat, Methylmethacrylat, Ethylacrylat und/oder Butylmethacrylat und/oder C<sub>8</sub>-C<sub>20</sub>-Vinylaromaten. Bevorzugt werden Copolymeren auf Basis Methacrylsäure, Hydroxyethylacrylat, Methylmethacrylat und Styren.

Beispiele für reaktive Polymere vom Typ Polyamide, die in den Erzeugnissen, insbesondere den Formmassen aus Triazinsegmenten enthaltenden Polymeren bis zu 50 Masse% enthalten sein können, sind Polyamid-6, Polyamid-6,6, Polyamid-6,36, Polyamid-11, Polyamid-12, Polyaminoamide aus Polycarbonsäuren und Polyalkylenaminen sowie die entsprechenden methoxylierten Polyamide.

Beispiele für reaktive Polymere vom Typ Polyester, die in den Erzeugnissen, insbesondere Formmassen aus Triazinsegmenten enthaltenden Polymeren bis zu 50 Masse% enthalten sein können, sind Polyester mit Molmassen von 2000 bis 15000 aus gesättigten Dicarbonsäuren wie Phthalsäure, Isophthalsäure, Adipinsäure und/oder Bernsteinsäure, ungesättigten Dicarbonsäuren wie Maleinsäure, Fumarsäure und/oder Itakonsäure und Diolen wie Ethylenglycol, Butandiol, Neopentylglycol und/oder Hexandiol. Bevorzugt werden verzweigte Polyester auf Basis von Neopentylglycol, Trimethylolpropan, Isophthalsäure und Azelainsäure.

Beispiele für reaktive Polymere vom Typ Polyurethane, die in den Erzeugnissen, insbesondere Formmassen aus Triazinsegmenten enthaltenden Polymeren bis zu 50 Masse% enthalten sein können, sind unvernetzte Polyurethane auf Basis von Toluylendiisocyanat, Diphenylmethandiisocyanat, Butandiisocyanat und/oder Hexandiisocyanat als Diisocyanatkomponenten und Butandiol, Hexandiol und/oder Polyalkylenglycolen als Diolkomponenten mit Molmassen von 2000 bis 30000.

Beispiele für geeignete Stabilisatoren und UV-Absorber, die in den Erzeugnissen, insbesondere Formmassen aus Triazinsegmenten enthaltenden Polymeren bis zu 2 Masse% enthalten sein können, sind Piperidinderivate, Benzophenonderivate, Benzotriazolderivate, Triazinderivate und/oder Benzofuranonderivate.

Beispiele für geeignete Hilfsstoffe, die in den Formmassen aus Triazinsegmenten enthaltenden Polymeren bis zu 2 Masse% enthalten sein können, sind latente Härter wie Ammoniumsulfat und/oder Ammoniumchlorid und/oder Verarbeitungshilfsmittel wie Calciumstearat, Magnesiumstearat und/oder Wachse.

Beispiele für die in den Formmassen zur Herstellung von Erzeugnissen aus Triazinsegmenten enthaltenden Polymeren enthaltenen Hilfsstoffe sind latente Härter wie Ammoniumsulfat oder Ammoniumchlorid und/oder Verarbeitungshilfsmittel wie Calciumstearat, Magnesiumstearat und/oder Wachse.

Bevorzugt sind die in den Formmassen enthaltenen Füllstoffe bzw. Adsorbermaterialien  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Al}(\text{OH})_3$ ,  $\text{SiO}_2$ , Bariumsulfat, Calciumcarbonat, Glaskugeln, Kieselerde, Glimmer, Quarzmehl, Schiefermehl, Mikrohohlkugeln, Russ, Talkum, Schichtsilikate, Molekularsiebe, Gesteinsmehl, Holzmehl, Cellulose und/oder Cellulosederivate.

Besonders bevorzugt werden als Füllstoffe Schichtsilikate vom Typ Montmorillonit, Bentonit, Kaolinit, Muskovit, Hectorit, Fluorhectorit, Kanemit, Revdit, Grumantit, Ilerit, Saponit, Beidelit, Nontronit, Stevensit, Laponit, Taneolit, Vermiculit, Halloysit, Volkonskoit, Magadit, Rectorit, Kenyait, Sauconit, Borfluorphlogopite und/oder synthetische Smectite.

Als Füllstoffe können in den Erzeugnissen aus Triazinsegmenten enthaltenden Polymeren ebenfalls Schalen- und Kernmehle wie Erdnussschalenmehl oder Olivenkernmehl enthalten sein.

Als Adsorbermaterial werden in den Erzeugnissen aus Triazinsegmenten enthaltenden Polymeren Schichtsilikate vom Typ Montmorillonit, Bentonit, Hectorit, silikatartige Molekularsiebe mit variierenden Aluminiumanteil, insbesondere der Typen A, X, Y, besonders bevorzugt 5A, Adsorber auf Siliciumdioxidbasis, Mikrohohlkugeln, Cellulose und/oder Cellulosederivate besonders bevorzugt.

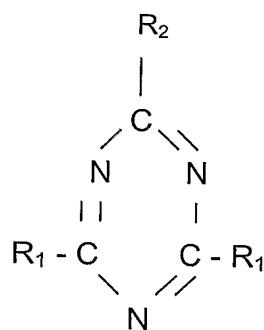
Diese quellbaren Adsorbermaterialien dienen bei der Herstellung der Erzeugnisse aus Triazinsegmente enthaltenden Polymeren zur Adsorption für freiwerdende flüchtige Kondensationsprodukte.

Als Adsorber auf Siliciumdioxidbasis haben sich insbesondere Produkte des Herstellers Chemiewerk Bad Köstritz, Deutschland (Köstrosorb Typen) als geeignet erwiesen.

Geeignet sind weiterhin Adsorber auf Polyacrylsäurebasis.

Die in den Erzeugnissen aus Triazinsegmente enthaltenden Polymeren enthaltenen Verstärkungsfasern sind bevorzugt anorganische Fasern, insbesondere Glasfasern und/oder Kohlenstofffasern, Naturfasern, insbesondere Cellulosefasern sowie Flachs, Jute, Kenaf und Holzfasern, und/oder Kunststofffasern, insbesondere Fasern aus Polyacrylnitril, Polyvinylalkohol, Polyvinylacetat, Polypropylen, Polyester und/oder Polyamiden.

Die Erzeugnisse, insbesondere Formmassen aus Triazinsegmente enthaltenden Polymeren werden erfindungsgemäß nach einem Verfahren hergestellt, bei dem Mischungen, die aus schmelzbaren, in stark polaren Lösungsmitteln vom Typ C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>-Alkohole, Dimethylformamid oder Dimethylsulfoxid löslichen, 4- bis 18-Kern-Oligotriazinethern auf Basis von Aminotriazinethern der Struktur



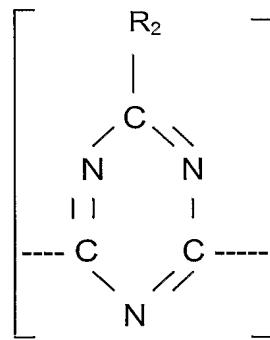
R<sub>1</sub> = R<sub>4</sub>-O-CHR<sub>3</sub>-NH- ; [R<sub>4</sub>-O-CHR<sub>3</sub>]<sub>2</sub>N-

R<sub>2</sub> = -NH<sub>2</sub>, -NH-CHR<sub>3</sub>-OR<sub>4</sub>, -N[CHR<sub>3</sub>-O-R<sub>4</sub>]<sub>2</sub>, -CH<sub>3</sub>, -C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>, -C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>,

R<sub>3</sub> = H oder C<sub>1</sub>-C<sub>7</sub> - Alkyl;

R<sub>4</sub> = C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub> - Alkyl; H,

bestehen, wobei die Triazinsegmente in den Oligotriazinethern



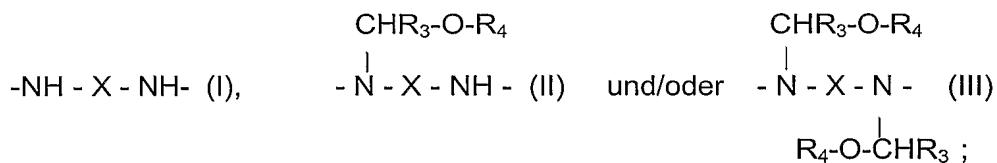
$R_2 = -NH_2, -NH-CHR_3-OR_4, -N[CHR_3-O-R_4]_2, -CH_3, -C_3H_7, -C_6H_5,$

$R_3 = H$  oder  $C_1-C_7$  - Alkyl;

$R_4 = C_1-C_{18}$  - Alkyl;  $H$ ,

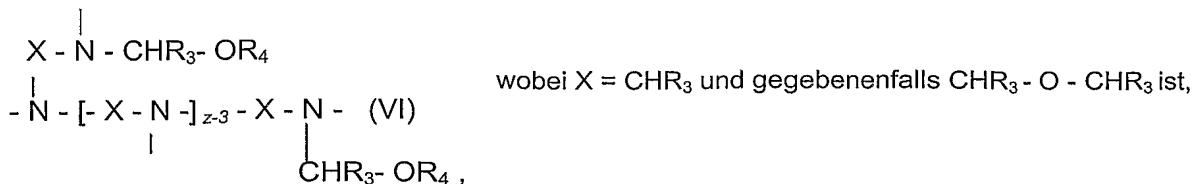
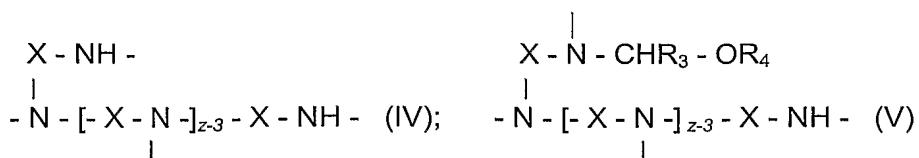
durch Brückenglieder zu 4- bis 18-Kern-Oligotriazinethern mit linearer und/oder verzweigter Struktur verknüpft sind,

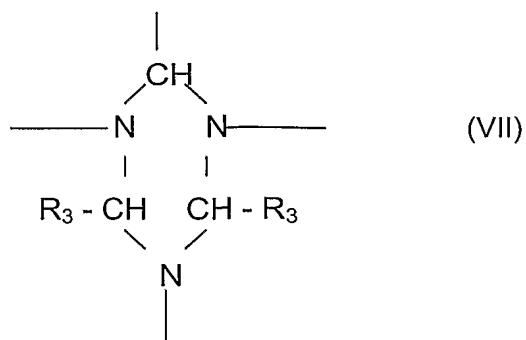
die Brückenglieder bei linearer Verknüpfung der Triazinringe den Typ I bis III bilden



wobei  $X = CHR_3$  und gegebenenfalls  $CHR_3 - O - CHR_3$  ist,

und die Brückenglieder bei verzweigter Struktur ( $z > v + 2$ ;  $z$  = Zahl der verknüpften Triazinringe;  $v$  = Zahl der Verzweigungspunkte) sowohl Brückenglieder von Typ I bis III in den linearen Kettensegmenten als auch Brückenglieder vom Typ IV bis VII in den durchgängig verzweigten Kettensegmenten ( $z = v + 2$ ) sind





$R_3$  = H oder  $C_1-C_7$  - Alkyl;  
 $R_4$  =  $C_1-C_{18}$  - Alkyl; H,

wobei der Substituent  $R_4$  in den Aminotriazinethern bzw. Oligotriazinethern ausschließlich  $C_1-C_{18}$  - Alkyl oder überwiegend  $C_1-C_{18}$  - Alkyl ist,

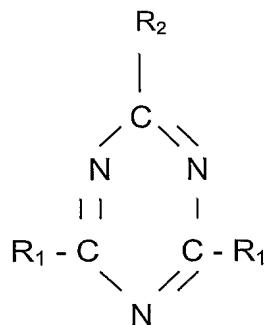
wobei in den Oligotriazinethern das Molverhältnis Ethergruppen/Triazinsegmente 1 : 2 bis 4,5 : 1 beträgt,

wobei Oligotriazinether, bei denen in den Brückenglieder  $X = CHR_3 - O - CHR_3$  ist, bis zu 35 Masse% in den Formmassen aus Triazinsegmenten enthaltenden Polymeren enthalten sein können,

und wobei die Erzeugnisse, insbesondere die Formmassen aus Triazinsegmenten enthaltenden Polymeren gegebenenfalls bis zu 75 Masse% Füllstoffe und/oder Verstärkungsfasern, bis zu 50 Masse% weitere reaktive Polymere vom Typ Ethylen-Copolymere, Maleinsäureanhydrid-Copolymeren, modifizierte Maleinsäureanhydrid-Copolymere, Poly(meth)acrylate, Polyamide, Polyester und/oder Polyurethane, sowie bis zu 2 Masse% Stabilisatoren, UV-Absorber und/oder Hilfsstoffe, enthalten können,

nach einem Mehrstufenverfahren hergestellt werden, bei dem

- in der ersten Verfahrensstufe Vorkondensate aus  $C_1-C_8$ -Aldehyden und Triazinderivaten der Struktur



$\text{R}_1 = -\text{NH}_2$

$\text{R}_2 = -\text{NH}_2, -\text{CH}_3, -\text{C}_3\text{H}_7, -\text{C}_6\text{H}_5, -\text{OH}, \text{Phthalimido-}, \text{Succinimido-},$

mit einem Molverhältnis Triazinderivat/Aldehyd 1:1 bis 1:4 durch Umsetzung mit  $\text{C}_1$ - $\text{C}_4$ -Alkoholen in Gegenwart ionischer Katalysatoren bei 5 bis 100°C verethert und die erhaltenen  $\text{C}_1$ - $\text{C}_4$ -alkyl-oxa- $\text{C}_1$ - $\text{C}_8$ -alkylen-amino- substituierten Triazinderivate gegebenenfalls durch Umetherung mit  $\text{C}_4$ - $\text{C}_{18}$ -Alkoholen unter Abdestillation von  $\text{C}_1$ - $\text{C}_4$ -Alkoholen bei 80 bis 120°C in  $\text{C}_4$ - $\text{C}_{18}$ -alkyl-oxa- $\text{C}_1$ - $\text{C}_8$ -alkylen-amino-substituierte Triazinderivate überführt werden, wobei durch das eingesetzte Verhältnis Hydroxy- $\text{C}_1$ - $\text{C}_8$ -alkylen-amino - Gruppen / Alkohol eine vollständige oder überwiegende Veretherung der Hydroxygruppen der Hydroxy- $\text{C}_1$ - $\text{C}_8$ -alkylen-amino-triazine erzielt wird,

- in der zweiten Verfahrensstufe zur Aufarbeitung des veretherten Vorkondensats nichtumgesetzter Alkohol und Wasser aus dem neutralisierten Reaktionsansatz abgetrennt wird, und gegebenenfalls die Schmelze der Aminotriazinether bei 70 bis 120°C in 70 bis 150 Masse%, bezogen auf die Aminotriazinether,  $\text{C}_3$ - bis  $\text{C}_6$ -Alkoholen aufgelöst wird und nach Abkühlung auf 15 bis 40°C unlösliche Anteile abgetrennt und die zugesetzten  $\text{C}_3$ - bis  $\text{C}_6$ -Alkohole bei 70 bis 140°C bis zu einem Restgehalt von 5 bis 20 Masse% verdampft werden, wobei in der zweiten Verfahrensstufe ein pH-Wert von 7 bis 10 eingehalten wird,
- in der dritten Verfahrensstufe zur Kondensation der Aminotriazinether zu Oligotriazinethern die erhaltene Schmelze, die  $\text{C}_1$ - $\text{C}_{18}$ -alkyl-oxa- $\text{C}_1$ - $\text{C}_8$ -alkylen-amino - substituierte Triazine sowie geringe Anteile an Oligotriazinethern und an nichtumgesetztem bzw. nicht abgetrenntem Alkohol enthält, gegebenenfalls nach einer Temperierung von 20 bis 120 min bei 70 bis 140°C, in einen kontinuierlichen Kneter dosiert, bei einer Verweilzeit von 2 bis 12 min bei 140 bis 220°C unter Entgasung

umgesetzt, und die Oligotriazinether, gegebenenfalls unter Dosierung von bis zu 75 Masse% Füllstoffen und/oder Verstärkungsfasern, weiteren reaktiven Polymeren vom Typ Ethylen-Copolymere, Maleinsäureanhydrid-Copolymere, modifizierte Maleinsäure-anhydrid-Copolymere, Poly(meth)acrylate, Polyamide, Polyester und/oder Polyurethane, sowie bis zu 2 Masse%, jeweils bezogen auf die Oligotriazinether, Stabilisatoren, UV-Absorbern und/oder Hilfsstoffen in die Schmelze, gegebenenfalls nach Schmelzefiltration, ausgetragen und granuliert werden,

und wobei die in der ersten Verfahrensstufe eingesetzten Vorkondensate aus Triazinderivaten und C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-Aldehyden gegebenenfalls in einer der ersten Verfahrensstufe vorgelagerten Reaktionsstufe durch Hydroxyalkylierung von Triazinderivaten mit C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-Aldehyden in C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoholen oder Mischungen aus 70 bis 99 Masse% C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoholen und 30 bis 1 Masse% Wasser, gegebenenfalls in Gegenwart ionischer Katalysatoren, bei 45 bis 90°C und Verweilzeiten von 15 bis 140 min hergestellt werden, und die Lösungen der Vorkondensate aus Triazinderivaten und C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-Aldehyden, gegebenenfalls nach Neutralisation, direkt bei der Veretherung in der ersten Verfahrensstufe eingesetzt werden.

Die in der ersten Verfahrensstufe eingesetzten Vorkondensate aus Triazinderivaten und C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-Aldehyden sind Vorkondensate, die als C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-Aldehyd-Komponenten insbesondere Formaldehyd, Acetaldehyd und/oder Trimethylolacetaldehyd und als Triazinderivat insbesondere Melamin, Acetoguanamin und/oder Benzoguanamin enthalten. Besonders bevorzugt werden Vorkondensate aus Melamin und Formaldehyd mit einem Molverhältnis Melamin/Formaldehyd 1:1 bis 1:2.

Als Reaktoren sind zur Durchführung der ersten und zweiten Verfahrensstufe Rührreaktoren mit Bodenablass und absteigendem Kühler geeignet.

Die Katalyse der Veretherung in der ersten Verfahrensstufe sowie der Hydroxyalkylierung in der der ersten Verfahrensstufe vorgelagerten Reaktionsstufe kann als homogene Katalyse in Gegenwart von löslichen ionischen Katalysatoren oder als heterogene Katalyse in Gegenwart von Ionenaustauschern oder Zeolithen durchgeführt werden.

Bevorzugt erfolgt die Veretherung von Vorkondensaten aus C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-Aldehyden und Triazinderivaten in der ersten Verfahrensstufe in Gegenwart saurer Katalysatoren bei einem pH-Wert von 3 bis 4.

Für die Umetherung mit C<sub>4</sub>-C<sub>18</sub>-Alkoholen ist es von Vorteil, den pH-Wert des Alkohols auf pH= 2 bis 7 einzustellen.

Beispiele für C<sub>4</sub>-C<sub>18</sub>-Alkohole für die Umetherung der in der ersten Verfahrensstufe hergestellten C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alkyl-oxa-C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-alkylen-amino- substituierten Triazinderivate sind Butanol, Ethylhexanol, Octylalkohol, Laurylalkohol und Stearylalkohol. Die Umetherung mit C<sub>4</sub>-C<sub>18</sub>-Alkoholen erfolgt bei 60 bis 90°C unter Abdestillation des vom C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alkyl-oxa-C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-alkylen-amino- substituierten Triazinderivat abgespaltenen C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkohols.

Bevorzugt werden bei dem erfindungsgemäßen Verfahren als ionische Katalysatoren und/oder zur Neutralisation des Reaktionsansatzes organische bzw. anorganische Säuren, Basen, Ionenaustauschharze und/oder saure Zeolithe eingesetzt.

Beispiele für eingesetzte Säuren sind Salzsäure, Salpetersäure, Schwefelsäure, Ameisensäure oder Essigsäure.

Beispiele für geeignete Ionenaustauschharze als heterogene Katalysatoren sind chlormethylierte und Trimethylamin-aminierte Copolymeren aus Styren und Divinylbenzen, sulfonylierte Copolymeren aus Styren und Divinylbenzen und m-Phenyldiamin-Formaldehyd-Copolymeren.

Der Vorteil des Einsatzes von Ionenaustauscherharzen besteht darin, dass bei der heterogenen Katalyse alle Prozessstufen, die die Neutralisation und Abtrennung von Salzen beinhalten, entfallen können.

Erfolgt die Veretherung in der ersten Verfahrensstufe unter homogener Katalyse mit Salzsäure als saurem Katalysator, so werden für die Neutralisation der Reaktionsmischung in der zweiten Verfahrensstufe bevorzugt alkoholische Lösungen von Alkalimetallhydroxiden eingesetzt. Für die Abtrennung der ausgefallenen Salze sind Drucknutschen geeignet. Die Verdampfung des Restgehalts an C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>-Alkoholen kann in kontinuierlichen Filmverdampfern mit Austragsschnecke erfolgen.

Werden in der zweiten Verfahrensstufe bei der Aufarbeitung des veretherten Vorkondensats nichtumgesetzter Alkohol und Wasser aus dem neutralisiertem Reaktionsansatz durch Abdestillation abgetrennt, so erfolgt die Abdestillation bevorzugt bei 50 bis 90°C/0,01 bis 0,2 bar.

Durch eine Temperierung der Aminotriazinether bei 70 bis 140°C in der dritten Verfahrensstufe bei dem erfindungsgemäßen Verfahren zur Herstellung von Erzeugnissen, insbesondere Formmassen aus Triazinsegmente enthaltenden Polymeren wird eine Kondensation bereits vor Dosierung in den kontinuierlichen Kneter initiiert. Als kontinuierliche Kneter sind bevorzugt Doppelschneckenextruder L/D = 32-48 mit gegenläufiger Schneckenanordnung und mehreren Entgasungszenen geeignet. Zur Abtrennung von Inhomogenitäten kann die Schmelze mit einer Zahnradpumpe in einen Schmelzefilter gefördert werden. Die Überführung der Schmelze in Granulatpartikel kann in Pastillierungsanlagen durch Dosierung der Schmelze über eine Aufgabevorrichtung auf ein kontinuierliches Stahlband und Kühlung und Verfestigung der abgelegten Pastillen erfolgen.

Der Anteil der Oligotriazinether, bei denen in den Brückenglieder  $X = \text{CHR}_3 - \text{O} - \text{CHR}_3$  ist, wird durch die Verweilzeit im Extruder und die MasseTemperatur im Extruder in der dritten Verfahrensstufe bestimmt. Bei kurzen Verweilzeiten und niedrigen MasseTemperaturen im Extruder können Oligotriazinether, bei denen in den Brückenglieder  $X = \text{CHR}_3 - \text{O} - \text{CHR}_3$  ist, bis zu 35 Masse% in den Formmassen aus Triazinsegmente enthaltenden Polymeren enthalten sein. Bei langen Verweilzeiten und hohen MasseTemperaturen im Extruder werden ausschließlich Oligotriazinether, bei denen in den Brückenglieder  $X = \text{CHR}_3$  ist, gebildet.

Es ist von Vorteil, bei dem erfindungsgemäßen Verfahren zur Herstellung von Formmassen aus Triazinsegmente enthaltenden Polymeren Lösungen von Aminoplastvorkondensaten einzusetzen, die unmittelbar in einer vorgelagerten Prozessstufe hergestellt werden.

Wird bei der Herstellung von Erzeugnissen, insbesondere Formmassen aus Triazinsegmente enthaltenden Polymeren in einer der ersten Verfahrensstufe vorgelagerten Reaktionsstufe vom Triazinderivat ausgegangen, so wird bevorzugt bei der Hydroxyalkylierung des Triazinderivats eine methanolische Formaldehydlösung mit einem Feststoffgehalt von 40 bis 50 Masse% eingesetzt, die durch Auflösung von

Paraformaldehyd in Methanol-Wasser-Mischungen hergestellt wird. Günstige Prozessbedingungen für die Hydroxyalkylierung in der vorgelagerten Reaktionsstufe in Batchreaktoren sind Verweilzeiten von 30 min bei 50°C bzw. 20 min bei 70°C.

Beispiele für die in der vorgelagerten Reaktionsstufe eingesetzten Triazinderivate sind Melamin, Acetoguanamin oder Benzoguanamin.

Bevorzugt erfolgt die Hydroxyalkylierung von Triazinderivaten mit C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-Aldehyden in der ersten Verfahrensstufe vorgelagerten Reaktionsstufe in Gegenwart alkalischer Katalysatoren bei pH = 8 bis 9.

Die Neutralisation des Reaktionsansatzes in der ersten Verfahrensstufe vorgelagerten Reaktionsstufe wird bevorzugt unter Einsatz von Ionenaustauschern durchgeführt, wobei die alkalische Lösung des Vorkondensats kontinuierlich in ein mit Ionenaustauscher gefülltes Strömungsrohr gefördert wird.

Eine Vorzugsvariante zur Erzielung eines hohen Veretherungsgrades in der ersten Verfahrensstufe besteht darin, dass die Veretherung in Gegenwart von 10 bis 300 Masse%, bezogen auf die Trockensubstanz der eingesetzten Vorkondensate, Molekulsieben durchgeführt wird.

Beispiele für geeignete Molekulsiebe sind natürliche oder synthetische Zeolithe. Zusätze von mehr als 100 Masse%, bezogen auf die Trockensubstanz der eingesetzten Vorkondensate, an Molekulsieben bei der Veretherung sind von Vorteil, wenn wässrige Lösungen von Melaminharzvorkondensaten eingesetzt werden.

Wenn die Herstellung der Vorkondensate aus Triazinderivaten und C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-Aldehyden in der ersten Verfahrensstufe vorgelagerten Reaktionsstufe erfolgt, ist es von Vorteil, zur Erzielung eines hohen Veretherungsgrades in der ersten Verfahrensstufe die Veretherung der Vorkondensate mit C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoholen in zwei Reaktionsschritten durchzuführen.

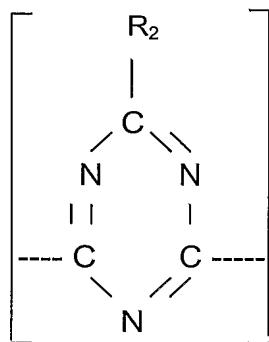
Eine besonders günstige Variante bei dem erfindungsgemäßen Verfahren zur Herstellung von Erzeugnissen, insbesondere Formmassen aus Tiazinsegmenten enthaltenden Polymeren ist die gleichzeitige Durchführung der ersten Verfahrensstufe vorgelagerten Reaktionsstufe und der ersten Verfahrensstufe in einem Verfahrensschritt, wobei als Katalysatoren Mischungen aus alkalischen und sauren Ionenaustauschharzen

mit einem Verhältnis der Ionenaustauschkapazitäten von 1 : 1,15 bis 1 : 1,7 eingesetzt werden.

Der besondere Vorteil der erfindungsgemäßen Erzeugnisse, insbesondere Formmassen aus Triazinsegmente enthaltenden Polymeren besteht darin, dass sie auf Grund der höheren Schmelzviscosität gegenüber üblichen Triazinderivatvorkondensaten wie Melamin-Formaldehyd-Vorkondensaten oder Guanamin-Formaldehyd-Vorkondensaten nach Schmelzeverarbeitungsverfahren wie Thermoplaste verarbeitet werden können. Bevorzugte Einsatzgebiete sind Schmelzkleber sowie die Herstellung von Platten, Rohren, Profilen, Spritzgussteilen, Fasern, Beschichtungen, Hohlkörpern und Schaumstoffen.

Die erfindungsgemäßen Erzeugnisse, insbesondere Formmassen aus Oligotriazinethern sind in polaren Lösungsmitteln vom Typ C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>-Alkoholen, Dimethylformamid oder Dimethylsulfoxid in Konzentrationen bis 60 Masse% löslich. Die Lösungen oder Dispersionen sind als Adhesiv, Imprägniermittel, Lackharz- oder Laminierharzrezeptur oder zur Herstellung von Schäumen, Mikrokapseln oder Fasern geeignet. Die Vorteile der Lösungen bzw. Dispersionen der Oligotriazinether gegenüber den entsprechenden Triazinharz-Vorkondensaten bestehen in der höheren Viscosität und den daraus resultierenden besseren Verlaufeigenschaften oder höheren Festigkeiten nicht ausgehärteter Zwischenprodukte bei der Faser- oder Schaumherstellung.

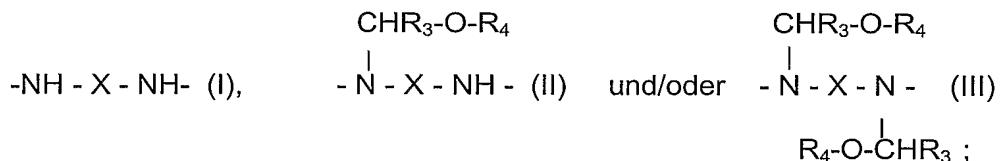
Die Erzeugnisse aus Triazinsegmente enthaltenden Polymeren werden nach einem Verfahren hergestellt, bei dem erfindungsgemäß Formmassen, die aus Mischungen von schmelzbaren 4- bis 18-Kern-Oligotriazinethern auf Basis von Triazinethern der Struktur



R<sub>2</sub> = -NH<sub>2</sub>, -NH-CHR<sub>3</sub>-OR<sub>4</sub>, -N[CHR<sub>3</sub>-O-R<sub>4</sub>]<sub>2</sub>, -CH<sub>3</sub>, -C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>, -C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>,  
 R<sub>3</sub> = H oder C<sub>1</sub>-C<sub>7</sub> - Alkyl;  
 R<sub>4</sub> = C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub> - Alkyl; H,

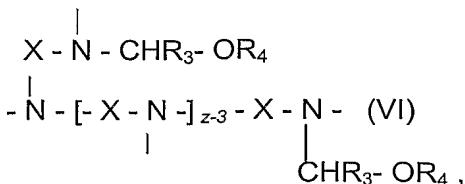
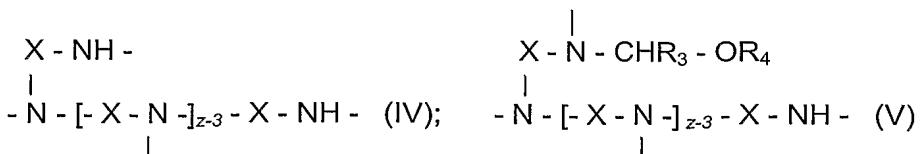
die durch Brückenglieder zu 4- bis 18-Kern-Oligotriazinethern mit linearer und/oder verzweigter Struktur verknüpft sind, bestehen,

die Brückenglieder bei linearer Verknüpfung der Triazinringe den Typ I bis III bilden

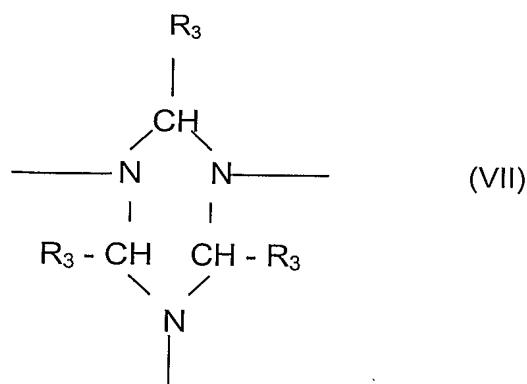


wobei  $X = \text{CHR}_3$  und gegebenenfalls  $\text{CHR}_3 - \text{O} - \text{CHR}_3$  ist,

und die Brückenglieder bei verzweigter Struktur ( $z > v + 2$ ;  $z$  = Zahl der verknüpften Triazinringe;  $v$  = Zahl der Verzweigungspunkte) sowohl Brückenglieder von Typ I bis III in den linearen Kettensegmenten als auch Brückenglieder vom Typ IV bis VII in den durchgängig verzweigten Kettensegmenten ( $z = v + 2$ ) sind



wobei  $X = \text{CHR}_3$  und gegebenenfalls  $\text{CHR}_3 - \text{O} - \text{CHR}_3$  ist,



wobei der Substituent  $R_4$  in den Aminotriazinethern bzw. Oligotriazinethern ausschliesslich  $C_1\text{-}C_{18}$  - Alkyl oder überwiegend  $C_1\text{-}C_{18}$  - Alkyl ist,

wobei in den Oligotriazinethern das Molverhältnis Ethergruppen/Triazinsegmente 1 : 2 bis 4,5 : 1 beträgt,

wobei Oligotriazinether, bei denen in den Brückenglieder  $X = \text{CHR}_3\text{ - O - CHR}_3$  ist, bis zu 35 Masse% in den Formmassen aus Triazinsegmente enthaltenden Polymeren enthalten sein können,

und wobei die Erzeugnisse aus Triazinsegmente enthaltenden Polymeren bis zu 75 Masse% Füllstoffe bzw. Adsorbermaterialien und/oder Verstärkungsfasern, bis zu 50 Masse% weitere reaktive Polymere vom Typ Ethylen-Copolymere, Maleinsäureanhydrid-Copolymere, modifizierte Maleinsäureanhydrid-Copolymere, Poly-(meth)acrylate, Polyamide, Polyester und/oder Polyurethane, sowie bis zu 2 Masse% Stabilisatoren, UV-Absorber und/oder Hilfsstoffe, enthalten können,

in kontinuierlichen Knetern bei Masseperaturen von 105 bis 220°C und Verweilzeiten von 2 bis 12 min, gegebenenfalls unter Zusatz von bis zu 300 Masse% Füllstoffen und/oder Verstärkungsfasern, bis zu 100 Masse% weiteren reaktiven Polymeren vom Typ Ethylen-Copolymere, Maleinsäureanhydrid-Copolymere, modifizierte Maleinsäureanhydrid-Copolymere, Poly(meth)acrylate, Polyamide, Polyester, und/oder Polyurethane, sowie bis zu 2 Masse%, jeweils bezogen auf die eingesetzten Oligotriazinether, Stabilisatoren, UV-Absorber und/oder Hilfsstoffe, aufgeschmolzen werden und unter Aushärtung der Oligotriazinether nach üblichen Verarbeitungsverfahren für thermoplastische Polymere

A) als Schmelze auf einen Glättwerk aufgegeben und als Platte über Transportbänder abgezogen und geschnitten oder auf Flächenbahnen aus Metallfolien, Kunststofffolien,

Papierbahnen oder Textilbahnen aufgesiegelt und als Mehrkomponentenverbunde abgezogen und konfektioniert werden, oder

B) über eine Profildüse ausgetragen und als Profil oder Plattenmaterial abgezogen, geschnitten und konfektioniert werden, oder

C) über eine Ringdüse ausgetragen, unter Einpressen von Luft als Rohr abgezogen, geschnitten und konfektioniert werden, oder

D) nach Eindosierung von Treibmitteln über eine Breitschlitzdüse ausgetragen und als geschäumtes Plattenmaterial abgezogen werden, oder

E) über die Breitschlitzdüse einer Rohrbeschichtungsanlage ausgetragen und schmelzflüssig auf das rotierende Rohr aufgesiegelt werden, oder

F) in Spritzgussmaschinen, bevorzugt mit Dreizonenschnecken einer Schneckenlänge von 18 bis 24 D, hohen Einspritzgeschwindigkeiten und bei Werkzeugtemperaturen von 5 bis 70°C, zu Spritzgussformteilen verarbeitet werden, oder

G) in Schmelzespinnanlagen mittels Schmelzepumpe durch das Kapillarwerkzeug in den Blasschacht extrudiert und als Fäden abgezogen oder nach dem Melt-Blow-Verfahren als Fasern abgetrennt, oder als Schmelze nach dem Rotationsspinnverfahren in eine Scherfeldkammer mit organischen Dispergiermitteln unter Bildung von Faserfibrillen ausgetragen, und in Nachfolgeeinrichtungen weiterverarbeitet werden, oder

H) nach dem Harzinfusionsverfahren in eine offene Form mit dem Faserhalbzeug dosiert und nach der Vakumsacktechnologie zu Laminaten ausgeformt werden, oder

I) nach dem Harzinjektionsverfahren in eine verriegelbare Form, in dem sich Preforms aus textilem Material befinden, injiziert werden und zu Bauteilen ausgeformt und ausgehärtet werden, oder

K) zur Schmelzeimprägnierung von nach dem Wickelverfahren, Flechtverfahren oder Pultrusionsverfahren hergestellter Bauteilrohlinge eingesetzt werden,

und die Erzeugnisse gegebenenfalls zur vollständigen Aushärtung einer thermischen Nachbehandlung bei Temperaturen von 180 bis 220°C und Verweilzeiten von 30 bis 120 min unterzogen werden.

Die für die Herstellung der Erzeugnisse aus Triazinsegmenten enthaltenden Polymeren eingesetzten Formmassen können in Form von zylindrischen, linsenförmigen, pastillenförmigen oder kugelförmigen Partikeln mit einem mittleren Durchmesser von 0,5 bis 8 mm vorliegen.

Für die Herstellung von Erzeugnissen, die Füllstoffe, Verstärkungsfasern, weitere reaktive Polymere, Stabilisatoren, UV-Absorber und/oder Hilfsstoffe enthalten, können Formmassen eingesetzt werden, in denen diese Komponenten bereits enthalten sind, oder die Komponenten werden bei der Verarbeitung der Formmassen zugesetzt.

Für das Aufschmelzen der Formmassen aus Triazinsegmente enthaltenden Polymeren nach dem erfindungsgemäßen Verfahren sind als kontinuierliche Kneter Extruder mit Kurzkompressionsschnecken oder Dreizonenschnecken mit L/D = 20-40 geeignet. Bevorzugt werden 5-Zonen-Schnecken mit Einzugszone, Kompressionszone, Scherzone, Dekompressionszone und Homogenisierungszone. Schnecken mit Schnitttiefen von 1 : 2,5 bis 1 : 3,5 sind bevorzugt geeignet. Besonders günstig ist die Zwischenschaltung von statischen Mischern oder Schmelzepumpen zwischen Zylinder und Düse.

Günstige Massetemperaturen für die aufgeschmolzenen Formmassen aus Triazinsegmente enthaltenden Polymeren bei der Verarbeitung nach der Glättwerktechnologie zu Platten oder Beschichtungen oder bei der Herstellung von Platten, Profilen oder Rohren durch Austrag aus einer Profildüse liegen im Bereich von 110 bis 150°C.

Bei der Herstellung von geschäumtem Plattenmaterial durch Austrag über eine Breitschlitzdüse können Formmassen aus Triazinsegmente enthaltenden Polymeren eingesetzt werden, die gasabspaltende Treibmittel wie Natriumhydrogencarbonat, Azodicarbonamid, Zitronensäure/Bicarbonat-Treibräume und/oder Cyanursäuretrihydrazid enthalten, oder in die Schmelze werden vor dem Austrag leichtflüchtige Kohlenwasserstoffe wie Pentan, Isopentan, Propan und/oder Isobutan, oder Gase wie Stickstoff, Argon und/oder Kohlendioxid dosiert. Günstige Düsentemperaturen für den Austrag der Treibmittel- enthaltenden Schmelze sind 110 bis 135°C. Bevorzugte Schaumdichten der Schäume aus den Triazinsegmente enthaltenden Polymeren liegen im Bereich von 10 bis 500 kg/m<sup>2</sup>.

Für die Extrusionsbeschichtung von Metallrohren sind Massetemperaturen der Schmelzen aus den Triazinsegmente enthaltenden Polymeren von 135°C bis 190°C und eine Vorwärmung des Rohrmaterials auf 100 bis 140°C erforderlich.

Vorzugsweise werden bei dem erfindungsgemäßen Verfahren zur Herstellung von Spritzgusserzeugnissen aus Triazinsegmente enthaltenden Polymeren Spritzgussmaschinen mit Spritzeinheiten eingesetzt, die Dreizonenschnecken mit einer Schneckenlänge von 18

bis 24 D besitzen. Die Einspritzgeschwindigkeit bei der Herstellung der durch Spritzgießen erzeugten Formteile soll möglichst hoch eingestellt werden, um Einfallstellen und schlechte Bindenähte auszuschließen.

Bei der Herstellung von Fasererzeugnissen aus Triazinsegmente enthaltenden Polymeren werden zur gleichmäßigen Schmelzedosierung der im Plastifizierextruder aufgeschmolzenen Formmassen über den Schmelzeverteiler zum Kapillarwerkzeug bevorzugt Diphenyl-beheizte Schmelzepumpen für die auf 120-180°C erhitzten Schmelzen eingesetzt.

Die Herstellung von Filamentgarnen aus Triazinsegmente enthaltenden Polymeren kann in Kurzspinnanlagen durch Abzug der Fäden mit Hilfe schnelllaufender Galetten mit Fadenabzugsgeschwindigkeiten auf 60 bis 450 m/min und Weiterverarbeitung in Nachfolgeeinrichtungen aus Härtungskammer, Reckeinrichtung und Wickler erfolgen.

Fasern oder Vliese als Erzeugnisse aus Triazinsegmente enthaltenden Polymeren können ebenfalls nach dem Melt-Blow-Verfahren durch Applizierung eines hoherhitzten Luftstroms um die Kapillardüsenöffnungen bei der Extrusion der Fäden aus dem Kapillarwerkzeug in den Blasschacht hergestellt werden. Der Luftstrom verstreckt den geschmolzenen Faden unter gleichzeitiger Zerteilung in viele Einzelfäserchen mit Faserdurchmessern von 0,5 bis 12 µm. Eine Weiterverarbeitung der auf dem Siebtransportband abgelegten Fasern zu Vliesen kann durch Applikation von Thermobondier- oder Vernetzungsprozessen zur Erzielung der erforderlichen Festigkeit und Dimensionsstabilität erfolgen.

Faserverstärkte Kunststoffe nach dem Harzinfusionsverfahren können durch Imprägnierung der Faserhalbzeuge durch die unter Umgebungsdruck stehende Schmelze der Formmasse aus Triazinethern, die in den evakuierten Vakumsack gedrückt wird, unter Einsatz einer offenen Form hergestellt werden.

Flächige oder komplex geformte Bauteile nach dem Harzinjektionsverfahren werden durch Einlegen von Preforms aus nichtimprägnierten Textilien in eine verriegelbare Form, Injizierung der Schmelze der Formmasse aus Triazinethern, und Aushärtung hergestellt.

Rotationssymmetrische Bauteile nach dem Wickelverfahren, komplexe Bauteile nach der Rundflechtechnik oder Profile nach der Pultrusionstechnik lassen sich durch Tränkung der Faserrohlinge in Form von Rohren, Fittings, Behältern oder Profilen mit der Schmelze der Formmasse aus Triazinethern herstellen.

Bevorzugt werden Fasererzeugnisse aus Triazinsegmenten enthaltenden Polymeren in Form von Faserfibrinen durch

- Eintrag der Schmelze über Eintragsdüsen bei Schmelztemperaturen von 105 bis 130°C in eine Scherfeldkammer, die auf 95 bis 135°C erhitzte hochsiedende organische Dispergiermittel, bevorzugt Paraffinöl oder Motorenöl, enthält, wobei in die Scherfeldkammer saure Gase, bevorzugt Chlorwasserstoff oder Schwefeldioxid, eingeleitet werden, und wobei der aus der Eintragsdüse austretende Schmelzestrang durch das vom Rotor verwirbelte Öl unter Faserbildung verstrekt und zerteilt wird,
- Überführung der Dispersion der gebildeten Faserfibre in organischen Dispergiermitteln in einen Siebabscheider unter gleichzeitiger Extraktion der hochsiedenden Dispergiermittel mit niedrigsiedenden Kohlenwasserstoffen, bevorzugt Hexan oder Heptan,
- Austrag des Faserfibrill-Kurzfaserlieses und gegebenenfalls thermische Nachvernetzung des Kurzfaserlieses bei Temperaturen von 180 bis 210°C und Verweilzeiten von 40 bis 120 min,

hergestellt.

Die Erzeugnisse aus Triazinsegmenten enthaltenden Polymeren sind insbesondere für Anwendungen mit hohen Anforderungen an Flammfestigkeit und Wärmebeständigkeit im Bauwesen, Maschinenbau und Fahrzeugindustrie, bevorzugt in Form von Schaumplatten als Isolationsbauteile, in Form von Platten als Verkleidungselemente, in Form von Rohren und Hohlprofilen in der Lüftungstechnik, in Form von Spritzgussteilen als Funktionsteile sowie in Form von Fasern bevorzugt zur Herstellung von Elektroisolationspapieren, Feuerschutzkleidung, Kleidung für hohe Arbeitstemperaturen, Brandschutzdecken, Filtervliesen, Filzen für Papiermaschinen sowie Fahrzeug- bzw. Maschinen-Isolationsabdeckungen, in Form von faserverstärkten Kunststoffbauteilen nach dem Harzinfusionsverfahren, in Form von Sandwichbauteilen nach dem Harzinjektionsverfahren sowie in Form komplexer Bauteile, Behälter oder Profile nach dem Wickel-, Flecht- oder Pultrusionsverfahren.

Die Erfindung wird durch folgende Beispiele erläutert :

Beispiel 1

In einer ersten Verfahrensstufe werden 4,8 kg eines pulverförmigen Melamin-Formaldehyd-Vorkondensats (Lamelite 200, Agrolinz Melamin) über eine Dosierbandwaage in einen 50 l - Rührreaktor, in dem 12 kg Methanol und 320 ml konzentrierte Salzsäure vorgelegt sind, bei 32°C unter Rühren über einen Zeitraum von 2 Std. eingestreut. Nach vollständiger Auflösung des Vorkondensats wird noch eine weitere Stunde bei 35°C gerührt, der Reaktionsansatz mit 20% methanolischer KOH auf einen pH-Wert von 9,5 eingestellt und das Methanol-Wasser-Gemisch bei 30 bis 80°C/15 mbar abdestilliert. Zum Rückstand werden 27 l Butanol hinzugefügt, der pH-Wert mit Salzsäure auf pH=5 eingestellt, und die Reaktionsmischung wird stufenweise von 95 auf 115°C erwärmt, bis das abgespaltene Methanol abdestilliert ist.

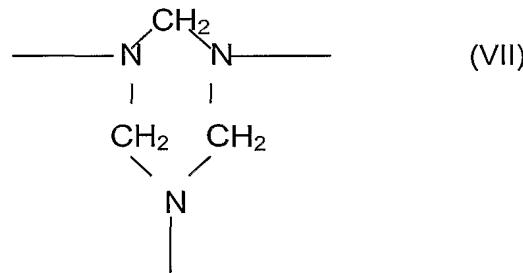
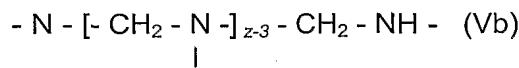
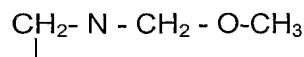
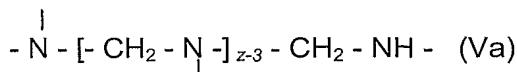
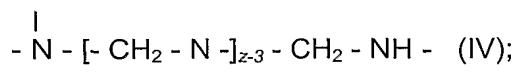
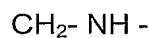
Nach Abkühlung auf 80°C wird in der zweiten Verfahrensstufe zur Reinigung des veretherten Vorkondensats das in der ersten Verfahrensstufe hergestellte veretherte und partiell umgeetherte Vorkondensat mit 20% methanolischer KOH auf einen pH-Wert von 10,2 eingestellt und die ausgefallenen Salze in einer Drucknutsche abgetrennt. Die butanolische Lösung des partiell veretherten Vorkondensats wird in einen Labor-Filmverdampfer mit Austragsschnecke überführt und Butanol bis auf einen Restanteil von 14% abgetrieben.

In der dritten Verfahrensstufe wird zur Kondensation der Aminotriazinether zu Oligotriazinethern die Schmelze 30 min bei 90°C temperiert und das aufkonzentrierte Flüssigharz mittels einer Dosierpumpe in einen Leistritz-Doppelschneckenextruder Typ Micro 27-44 D mit gegenläufigen Schnecken und drei Entgasungszonen dosiert. Das Flüssig-harz wird im Extruder zunächst bei einer Massetemperatur von 140°C/40 mbar entgast und anschließend bei einer Massetemperatur von 185°C unter Vakuum nachkondensiert. Nach einer Verweilzeit im Extruder von 6 min wird der Oligotriazinether mittels Schmelzezahnradpumpe (Typ extrex SP, Maag pump systems) in einen selbstreinigenden Schmelzefilter gefördert und zur Formgebung in einer Pastillierungsanlage mit Kühlband in Pastillen ausgeformt.

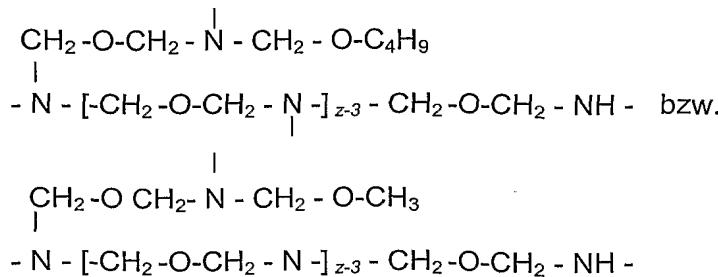
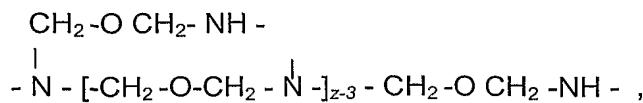
Die resultierenden Pastillen des Oligotriazinethergemischs sind in Dimethylsulfoxid vollständig löslich. GPC-Untersuchungen ergeben ein Molmassen-Gewichtsmittel von 1620.

NMR-Untersuchungen ergaben, dass das Oligotriazinethergemisch aus 84 Masse% linear verknüpften Aminotriazinethern und 16 Masse% unter Kettenverzweigung verknüpften Aminotriazinethern bestehen. Die Brückenglieder zwischen den Triazinringen bei linearer Verknüpfung bilden überwiegend -NH-CH<sub>2</sub>-NH- - und in geringerem Umfang -NH-CH<sub>2</sub>-O-CH<sub>2</sub>-NH- - Einheiten, daneben liegen in sehr geringem Umfang -N(CH<sub>2</sub>-OC<sub>4</sub>H<sub>9</sub>)-CH<sub>2</sub>-NH- bzw. -N(CH<sub>2</sub>-OCH<sub>3</sub>)-CH<sub>2</sub>-O-CH<sub>2</sub>-NH- - Einheiten als Brückenglieder vor.

Als Brückenglieder mit Kettenverzweigung wurden Brückenglieder vom Typ



und in geringerem Umfang



NMR-spektroskopisch identifiziert. Das Verhältnis Butylethergruppen/Methylethergruppen beträgt rd. 1 : 1.

### Beispiel 2

In einer vorgelagerten Reaktionsstufe werden zur Herstellung des Vorkondensats in einen 50 l - Rührreaktor, der 2,4 kg Methanol enthält, 5,16 kg Paraformaldehyd und 2,4 kg Wasser dosiert, durch Zugabe von 0,1 n methanolischer KOH ein pH-Wert von 8,2 eingestellt und 30 min bei 50°C gerührt. Zur Suspension werden 4,4 kg Melamin und 0,7 kg Acetoguanamin hinzugefügt, 10 min auf 71°C erwärmt und weitere 10 min unter Temperaturerhöhung auf 75°C gerührt.

Nach Abkühlung auf 57°C werden in der ersten Verfahrensstufe zur Veretherung des in der vorgelagerten Reaktionsstufe hergestellten Vorkondensats weitere 12 kg Methanol zugegeben, der Reaktionsansatz mit konzentrierter Salzsäure auf einen pH-Wert von 4,7 eingestellt und weitere 45 min bei dieser Temperatur gerührt.

In einem zweiten Schritt der ersten Verfahrensstufe wird das partiell veretherte Vorkondensat mit 20% methanolischer KOH auf einen pH-Wert von 10,2 eingestellt und Methanol und Wasser bei 80°C/50 mbar abdestilliert. Der Reaktionsansatz wird unter Zugabe von 12 kg Methanol aufgelöst, mit konzentrierter Salzsäure auf einen pH-Wert von 4,5 eingestellt und 1 Std. bei 55°C verethert. Nach Einstellung auf einen pH-Wert von 9,5 mit 20% methanolischer KOH wird bei 80°C/10 mbar eingeengt.

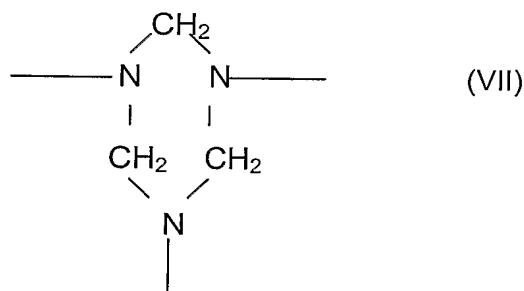
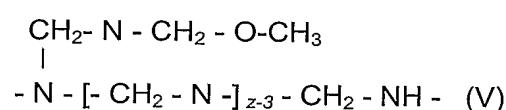
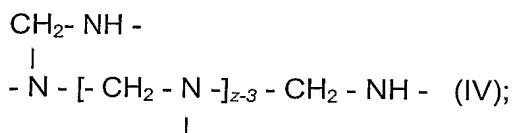
Zur Reinigung wird die Schmelze in der zweiten Verfahrensstufe in 6 kg Butanol gelöst und die ausgefallenen Salze in einer Drucknutsche abgetrennt. Die butanolische Lösung des veretherten Vorkondensats wird in einen Labor-Filmverdampfer mit Austragschnecke überführt und Butanol bis auf einen Restanteil von 12% abgetrieben.

In der dritten Verfahrensstufe wird zur Kondensation der Aminotriazinether zu Oligotriazinethern die Schmelze 20 min bei 100°C temperiert und das aufkonzentrierte Flüssigharz mittels einer Dosierpumpe in einen Leistritz-Doppelschneckenextruder Typ Micro 27-44 D mit gegenläufigen Schnecken und drei Entgasungszonen dosiert. Das Flüssigharz wird im Extruder zunächst bei einer Massetemperatur von 140°C/50 mbar entgast und anschließend bei einer Massetemperatur von 190°C unter Vakuum nachkondensiert.

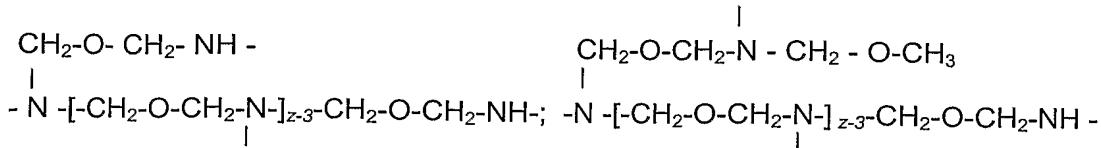
Nach einer Verweilzeit im Extruder von 6,5 min wird der Oligotriazinether mittels Schmelzezahnradpumpe (Typ extrex SP, Maag pump systems) in einen selbstreinigenden Schmelzefilter gefördert und zur Formgebung in einer Pastillierungsanlage mit Kühlband in Pastillen ausgeformt.

Die resultierenden Pastillen des Oligotriazinethergemischs sind in Dimethylsulfoxid vollständig löslich. GPC-Untersuchungen ergeben ein Molmassen-Gewichtsmittel von 1450. NMR-Untersuchungen ergaben, dass das Oligotriazinethergemisch aus 88 Masse% linear verknüpften Aminotriazinethern und 12 Masse% unter Kettenverzweigung verknüpften Aminotriazinethern bestehen. Die Brückenglieder zwischen den Triazinringen bei linearer Verknüpfung bilden überwiegend -NH-CH<sub>2</sub>-NH- und in geringerem Umfang -NH-CH<sub>2</sub>-O-CH<sub>2</sub>-NH- Einheiten, daneben liegen in sehr geringem Umfang -N(CH<sub>2</sub>-OCH<sub>3</sub>)-CH<sub>2</sub>-NH- Einheiten als Brückenglieder vor.

Als Brückenglieder mit Kettenverzweigung wurden Brückenglieder vom Typ



sowie in geringerem Umfang



NMR-spektroskopisch identifiziert.

### Beispiel 3

In einer vorgelagerten Reaktionsstufe werden zur Herstellung des Vorkondensats in einen 20 l - Rührreaktor, der 2,4 kg Methanol enthält, 4,8 kg Paraformaldehyd, 0,35 kg Trimethylacetaldehyd und 2,2 kg Wasser dosiert, durch Zugabe von 0,1 n methanolischer KOH ein pH-Wert von 8,2 eingestellt und 40 min bei 35°C gerührt. Zur Suspension werden 4,4 kg Melamin und 0,9 kg Benzoguanamin hinzugefügt, 20 min auf 70°C erwärmt und weitere 15 min unter Temperaturerhöhung auf 75°C gerührt. Nach Abkühlung auf 55°C wird die alkalische Lösung kontinuierlich in ein mit Ionenaustauscher gefülltes Strömungsrohr gefördert, neutralisiert und in einen 40 l - Rührreaktor überführt.

In der ersten Verfahrensstufe werden für die Veretherung zu dem in der vorgelagerten Reaktionsstufe hergestellten Vorkondensat weitere 13 kg Methanol zugegeben, auf 57°C erwärmt, der Reaktionsansatz mit konzentrierter Salzsäure auf einen pH-Wert von 4,9 eingestellt und eine weitere Stunde bei dieser Temperatur gerührt.

In einem zweiten Schritt der ersten Verfahrensstufe wird das partiell veretherte Vorkondensat mit 20% methanolischer KOH auf einen pH-Wert von 10,0 eingestellt und Methanol und Wasser bei 80°C/50 mbar abdestilliert. Der Reaktionsansatz wird unter Zugabe von 11 kg Methanol aufgelöst, mit konzentrierter Salzsäure auf einen pH-Wert von 4,3 eingestellt und 1 Std. bei 55°C verethert. Nach Einstellung auf einen pH-Wert von 9,7 mit 20% methanolischer KOH wird bei 80°C/10 mbar eingeeengt.

Zur Reinigung wird die Schmelze in der zweiten Verfahrensstufe in 6,5 kg Isobutanol gelöst und die ausgefallenen Salze in einer Drucknutsche abgetrennt. Die Lösung des veretherten Vorkondensats wird in einen Labor-Filmverdampfer mit Austragsschnecke überführt und Isobutanol bis auf einen Restanteil von 10% abgetrieben.

In der dritten Verfahrensstufe wird zur Kondensation der Aminotriazinether zu Oligotriazinethern die Schmelze 15 min bei 110°C temperiert und das aufkonzentrierte Flüssigharz mittels einer Dosierpumpe mit 2,2 kg/Std. in einen Leistritz-Doppelschneckenextruder Typ Micro 27-44 D mit gegenläufigen Schnecken und drei Entgasungszonen dosiert. Das Flüssigharz wird im Extruder zunächst bei einer Masse-temperatur von 140°C/50 mbar entgast und anschließend unter Eindosierung einer Mischung aus 50% Ethylen-Butylacrylat-Hydroxyethylacrylat-Copolymer (Molverhältnis 3:2:1), 48% Glasfasern, 1% Ammonchlorid und 1% Bis-2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidyl-

sebazat mit 1,4 kg/Std. bei einer Massetemperatur von 195°C unter Vakuum nachkondensiert. Nach einer Verweilzeit im Extruder von 6,5 min wird der Oligotriazinether mittels Schmelzezahnradpumpe (Typ extrex SP, Maag pump systems) in eine Pastillierungsanlage gefördert und in Pastillen ausgeformt.

Die resultierenden Pastillen des Oligotriazinethercompounds werden in einer Spritzgießmaschine bei einer Massetemperatur von 230°C zu Normprüfstäben verarbeitet. Die mechanische Ausprüfung ergibt einen Biegemodul von 3600 MPa und eine Kerbschlagzähigkeit von 12 kJ/m<sup>2</sup>.

#### Beispiel 4

In einem 30 l-Rührreaktor mit Bodenablassventil wird eine Mischung aus 10,8 kg Butanol, 4 kg 30% Formalinlösung, 1,5 g-Äquivalente eines Ionenaustauschers auf Basis eines chlormethylierten und mit Trimethylolamin-aminierten Styren-Divinylbenzen-Copolymers (Gehalt an Divinylbenzen 12 Masse%, mittlere Partikelgrösse 0,55 mm), und 2,1 g-Äquivalente eines Ionenaustauschers auf Basis eines sulfonierten Styren-Divinylbenzen-Copolymers (Gehalt an Divinylbenzen 9 Masse%, mittlere Partikelgrösse 0,65 mm) unter Rühren auf 95°C erwärmt und nachfolgend eine Mischung aus 1,51 kg Melamin und 0,55 kg Butyroguanamin über eine Dosierbandwaage über einen Zeitraum von 20 min in den Reaktor dosiert. Nach weiteren 60 min Rühren bei 95°C wird der Rührer ausgelegt, wobei Phasentrennung in eine untere wässrige Schicht, die die Ionenaustauscher enthält, und eine obere Schicht mit der butanolischen Lösung des Aminotriazinethergemischs erfolgt.

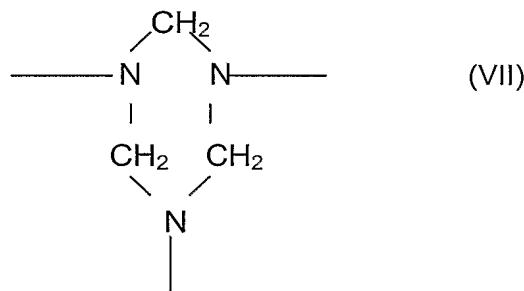
Nach Austrag der unteren Schicht mit den Ionenaustauschern wird die butanolische Lösung in einen Labor-Filmverdampfer mit Austragsschnecke überführt und Butanol bis auf einen Restanteil von 9% abgetrieben.

Zur Kondensation des Aminotriazinethergemischs zu Oligotriazinethern wird die Schmelze 20 min bei 110°C temperiert und das aufkonzentrierte Flüssigharz mittels einer Dosierpumpe in einen Leistritz-Doppelschneckenextruder Typ Micro 27-44 D mit gegenläufigen Schnecken und drei Entgasungszonen dosiert. Das Flüssigharz wird im Extruder zunächst bei einer Massetemperatur von 145°C/30 mbar entgast und anschließend bei einer Massetemperatur von 195°C unter Vakuum nachkondensiert. Nach einer Verweilzeit im Extruder von 7 min wird der Oligotriazinether mittels Schmelzezahnradpumpe (Typ extrex SP, Maag pump systems) in einen selbstreinigenden

Schmelzefilter gefördert und zur Formgebung in einer Pastillierungsanlage mit Kühlband in Pastillen ausgeformt.

Die resultierenden Pastillen des Oligotriazinethergemischs sind in Dimethylsulfoxid vollständig löslich. GPC-Untersuchungen ergeben ein Molmassen-Gewichtsmittel von 3050. NMR-Untersuchungen ergaben, dass das Oligotriazinethergemisch aus 91 Masse% linear verknüpften Aminotriazinethern und 9 Masse% unter Kettenverzweigung verknüpften Aminotriazinethern bestehen. Die Brückenglieder zwischen den Triazinringen bei linearer Verknüpfung bilden überwiegend -NH-CH<sub>2</sub>-NH- - Einheiten, daneben liegen in sehr geringem Umfang -N(CH<sub>2</sub>-OC<sub>4</sub>H<sub>9</sub>)-CH<sub>2</sub>-NH- - Einheiten als Brückenglieder vor.

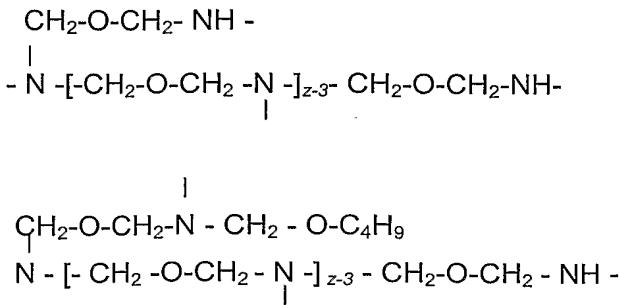
Als Brückenglieder mit Kettenverzweigung wurden Brückenglieder vom Typ



NMR-spektroskopisch identifiziert.

Brückenglieder der Struktur

-NH-CH<sub>2</sub>-O-CH<sub>2</sub>-NH- ; -N(CH<sub>2</sub>-OC<sub>4</sub>H<sub>9</sub>)-CH<sub>2</sub>-O-CH<sub>2</sub>-NH- sowie



lagen im Bereich der Nachweisgrenze.

**Beispiel 5 Herstellung von Verbundkunststoffen****5.1 Herstellung der Formmasse aus Oligotriazinethern**

In einer ersten Verfahrensstufe werden 4,8 kg eines pulverförmigen Melamin-Formaldehyd-Vorkondensats (Lamelite 200, Agrolinz Melamin) über eine Dosierbandwaage in einen 50 l - Rührreaktor, in dem 12 kg Methanol und 320 ml konzentrierte Salzsäure vorgelegt sind, bei 32°C unter Rühren über einen Zeitraum von 2 Std. eingestreut. Nach vollständiger Auflösung des Vorkondensats wird noch eine weitere Stunde bei 35°C gerührt, der Reaktionsansatz mit 20% methanolischer KOH auf einen pH-Wert von 9,5 eingestellt und das Methanol-Wasser-Gemisch bei 50 bis 80°C/15 mbar abdestilliert. Zum Rückstand werden 27 l Butanol hinzugefügt, der pH-Wert mit Salzsäure auf pH=5 eingestellt, und die Reaktionsmischung wird stufenweise von 95 auf 115°C erwärmt, bis das abgespaltene Methanol abdestilliert ist.

Nach Abkühlung auf 80°C wird in der zweiten Verfahrensstufe zur Reinigung des veretherten Vorkondensats das in der ersten Verfahrensstufe hergestellte veretherte und partiell umgeetherte Vorkondensat mit 20% methanolischer KOH auf einen pH-Wert von 10,2 eingestellt und die ausgefallenen Salze in einer Drucknutsche abgetrennt. Die butanolische Lösung des partiell veretherten Vorkondensats wird in einen Labor-Filmverdampfer mit Austragsschnecke überführt und Butanol bis auf einen Restanteil von 14% abgetrieben.

In der dritten Verfahrensstufe wird zur Kondensation der Aminotriazinether zu Oligotriazinethern die Schmelze 30 min bei 90°C temperiert und das aufkonzentrierte Flüssigharz mittels einer Doserpumpe in einen Leistritz-Doppelschneckenextruder Typ Micro 27-44 D mit gegenläufigen Schnecken und drei Entgasungszonen dosiert. Das Flüssigharz wird im Extruder zunächst bei einer Massetemperatur von 140°C/100 mbar entgast und anschließend bei einer Massetemperatur von 185°C unter Vakuum nachkondensiert. Nach einer Verweilzeit im Extruder von 6 min wird der Oligoaminotriazinether mittels Schmelzezahnradpumpe (Typ extrex SP, Maag pump systems) in einen selbstreinigenden Schmelzefilter gefördert und zur Formgebung in einer Pastillierungsanlage mit Kühlband in Pastillen ausgeformt.

## 5.2 Prepreg-Herstellung

80 Masse% MF-Harz-Pastillen werden zusammen mit 20 Masse% Polyethylenglycol (Molmasse 1000) bei 110°C geschmolzen, intensiv gemischt und in eine 110°C heiße Temperierwanne gegeben. In die Schmelze werden Cellulosefaser-Vliese (Lyocellfasern, Lenzing AG) getaucht. Nachdem diese vollständig innerhalb 10 min benetzt sind, werden die Vliese aus der Schmelze über einen Abstreifer gezogen, um überschüssiges Harz zu entfernen. Anschließend werden die benetzten Vliese in einem Kaltluftstrom zum Erstarren gebracht. Die so hergestellten Prepregs besitzen einen Harzauftrag von 35 Masse% bezogen auf die Gesamtmasse Prepreg.

## 5.3 Herstellen von 3D-Profil-Laminaten

Die Prepregs werden auf eine Größe von 30x20 cm zugeschnitten. Zur Herstellung eines Formteils mit gebogenen Kanten im Sinne eines U-Profilen werden 3 Prepregs übereinander in eine auf 80°C vorgeheizte Pressform (30x20cm) gelegt und die Presse langsam zugefahren, wobei sich die Prepregs auf Grund des noch nicht ausgehärteten Harzes leicht verformen lassen. Unter einem Druck von 150 bar wird die Temperatur auf 180°C erhöht, 15 min gepresst und die Presse auf 70°C rückgekühlt. Das fertige Werkstück wird entnommen und der entstandene Grat durch austretendes Harz an der Tauchkante des Presswerkzeuges abgeschliffen.

Aus dem Werkstück herausgefräste Probekörper besitzen eine Zugfestigkeit von 45 MPa, eine Kerbschlagzähigkeit von 0,3 J/cm<sup>2</sup> und eine lineare Schwindung von 0,012 cm/cm.

## **Beispiel 6 Herstellung von Aminharz-Glasfaser-Verbunden**

### 6.1 Herstellung der Formmasse aus Oligotriazinethern

In einer vorgelagerten Reaktionsstufe werden zur Herstellung des Vorkondensats in einen 50 l - Rührreaktor, der 2,4 kg Methanol enthält, 5,16 kg Paraformaldehyd und 2,4 kg Wasser dosiert, durch Zugabe von 0,1 n methanolischer KOH ein pH-Wert von 8,2 eingestellt und 30 min bei 50°C gerührt. Zur Suspension werden 4,4 kg Melamin und 0,7 kg Acetoguanamin hinzugefügt, 10 min auf 71°C erwärmt und weitere 10 min unter Temperaturerhöhung auf 75°C gerührt.

Nach Abkühlung auf 57°C werden in der ersten Verfahrensstufe zur Veretherung des in der vorgelagerten Reaktionsstufe hergestellten Vorkondensats weitere 12 kg Methanol zugegeben, der Reaktionsansatz mit konzentrierter Salzsäure auf einen pH-Wert von 4,7 eingestellt und weitere 45 min bei dieser Temperatur gerührt.

In einem zweiten Schritt der ersten Verfahrensstufe wird das partiell veretherte Vorkondensat mit 20% methanolischer KOH auf einen pH-Wert von 10,2 eingestellt und Methanol und Wasser bei 80°C/50 mbar abdestilliert. Der Reaktionsansatz wird unter Zugabe von 12 kg Methanol aufgelöst, mit konzentrierter Salzsäure auf einen pH-Wert von 4,5 eingestellt und 1 Std. bei 55°C verethert. Nach Einstellung auf einen pH-Wert von 9,5 mit 20% methanolischer KOH wird bei 80°C/10 mbar eingeengt.

Zur Reinigung wird die Schmelze in der zweiten Verfahrensstufe in 6 kg Butanol gelöst und die ausgefallenen Salze in einer Drucknutsche abgetrennt. Die butanolische Lösung des veretherten Vorkondensats wird in einen Labor-Filmverdampfer mit Austragschnecke überführt und Butanol bis auf einen Restanteil von 12% abgetrieben.

In der dritten Verfahrensstufe wird zur Kondensation der Aminotriazinether zu Oligotriazinethern die Schmelze 20 min bei 100°C temperiert und das aufkonzentrierte Flüssigharz mittels einer Dosierpumpe in einen Leistritz-Doppelschneckenextruder  $\beta$ -Typ Micro 27-44 D mit gegenläufigen Schnecken und drei Entgasungszonen dosiert. Das Flüssigharz wird im Extruder zunächst bei einer Massetemperatur von 140°C/100 mbar entgast und anschließend bei einer Massetemperatur von 190°C nachkondensiert. Die dabei entstehenden niedermolekularen Kondensationsprodukte werden unter Vakuum entfernt. Das nachkondensierte Harz wird direkt in einen zweiten Extruder gefördert (Kaskadenprinzip) und auf 120°C gekühlt. Über eine Seitendosierung werden 5 Masse% Zeolith (Molekularsieb 5A, UOP GmbH) und 8 Masse% Na-Montmorillonit (Südchemie AG), jeweils bezogen auf das nachkondensierte Harz, zugegeben. Abschliessend wird das Harz mittels Schmelzezahnradpumpe (Typ extrex SP, Maag pump systems) in einen selbstreinigenden Schmelzefilter gefördert und zur Formgebung in einer Pastillierungsanlage mit Kühlband in Pastillen ausgeformt.

## 6.2 Herstellung des Aminharz-Glasfaser-Verbunds

Zur Herstellung Endlosglasfaser-verstärkter Aminharz-Platten werden die Pastillen in einem Extruder aufgeschmolzen und über eine Breitschlitzdüse in ein Glasfaservlies ( $105 \text{ g/m}^2$ ) gepresst. Dieses wird zusammen mit zwei weiteren auf diese Art vorbehandelten Glasfaservliesen über eine Heizkammer mit  $100^\circ\text{C}$  in eine Doppelbandpresse geführt und bei  $180^\circ\text{C}$  und einem Druck von 30 bar verpresst. Das fertige Verbund wird konfektioniert und Normprüfstäbe ausgefräst.

Die mechanische Prüfung ergab eine Zugfestigkeit von 80 MPa, eine Kerbschlagzähigkeit von  $0,4 \text{ J/cm}^2$  sowie eine Wassersorption von 0,5% und eine lineare Schwindung von 0,001 cm/cm.

## Beispiel 7 Herstellung von Rohren

In einen Leistritz-Doppelschnecken-Extruder ZSK 27, L/D=44 mit gleichläufigen Schnecken, Dosiereinrichtung für Fasermaterialien im 4. Zylinder und einer Dekompressionszone für Vakuumentgasung, Temperaturprofil 20/120/120/120/120/120/120/120/140/160°C, werden in die Einzugszone mit 9 kg/h MF-Harz-Pastillen entsprechend Beispiel 1, mit 4,5 kg/h Granulat aus Ethylen-Vinylacetat-Copolymer (Schmelzindex 18g/10min bei  $190^\circ\text{C}$ /2,19 kp, Vinylacetatgehalt 17 Masse%), mit 0,75 kg/h Zeolith (Molekularsieb 5A, UOP GmbH) und mit 0,75 kg/h fluoriertes Schichtsilikat (Somasil ME 100, Uni-Coop, Japan) dosiert. Nach Mischung und Homogenisierung der Komponenten werden im 4. Zylinder Cellulosefasern in Form von Kardenband zugeben, indem sie direkt von einer Spule abgewickelt und vom Extruder selbst eingezogen werden. Nach Zerkleinerung der Fasern, intensiver Homogenisierung und Kondensation wird die Mischung in ein Siebdorn-Rohrwerkzeug, welches mehrstufig dielektrisch auf einen Temperaturgradienten von 160-195°C beheizt ist, als rundes Hohlprofil ausgetragen.

Das Rohr zeichnet sich durch eine glatte Oberfläche aus und enthält als Füllstoff neben den Silikaten unterschiedlich lange Cellulosefasern.

Wird die Mischung anstelle durch das Siebdorn-Rohrwerkzeug durch ein Profilwerkzeug 10 x 4mm ausgetragen, so besitzen aus dem Profil hergestellte Normprüfstäbe eine Zugfestigkeit von 42 MPa und eine Kerbschlagzähigkeit von  $0,47 \text{ J/cm}^2$ .

**Beispiel 8 Herstellung von Spritzgiessformteilen****8.1 Herstellung der Formmasse**

In einen Leistritz-Doppelschnecken-Extruder ZSK 27, L/D=44, mit gleichläufigen Schnecken, Seitenstromdosiereinrichtung für pulverförmige Medien im 4. Zylinder und einer Dekompressionszone für Vakuumgasung, Temperaturprofil 20/120/120/120/120/120/120/120/100°C, werden in die Einzugszone mit 7,5 kg/h MF-Harz-Pastillen entsprechend Beispiel 1, mit 1,5 kg/h Glasfaserschnitzel (Aminosilanschlüsse, Faserquerschnitt 17 µm, Faserlänge 3mm) und mit 1,0 kg/h handelsüblicher Nitrit-Kautschuk dosiert. Über die Seitenstromdosiereinrichtung im 4. Zylinder wird ein Gemisch aus 40 Masse% Zeolith (Molekularsieb 13X, UOP GmbH) und 60 Masse% Na-Montmorillonit (Südchemie AG, Deutschland) mit 1,0 kg/h zugegeben. Nach intensiver Homogenisierung wird die Mischung ausgetragen und granuliert.

**8.2 Herstellung von Formteilen mittels Spritzgiess-Technik**

Das Granulat wird mit einer Spritzgießmaschine zu Verbundplatten verarbeitet. Im Förderteil wird eine Temperatur von 110°C eingestellt. Die Temperatur der Spritzgusskammer liegt bei ca. 150°C, und es wurde ein Spritzdruck von ca. 100 N/cm<sup>2</sup> eingestellt, der während des Härtevorgangs geringfügig absinkt. Nach einer Verweilzeit von 5 min ist das Werkstück ausgehärtet und kann nach Abkühlung entnommen werden.

Die entstehenden Verbundplatten besitzen hinsichtlich Kratzfestigkeit die gewohnten Eigenschaften eines Melamin-Formaldehyd-Harzes und sind wasserdampf- und chemikalienresistent. Ausgefräste Normstäbe haben eine Zugfestigkeit von 62 MPa, eine Kerbschlagzähigkeit von 0,63 J/cm<sup>2</sup> und eine Bruchdehnung von 4,1%.

**Beispiel 9 Herstellung von fasergefüllten Profilstäben**

In einen Leistritz-Doppelschnecken-Extruder ZSK 27, L/D=44 mit gleichläufigen Schnecken, Seitenstromdosiereinrichtung für pulverförmige Medien im 4. Zylinder und einer Dekompressionszone für Vakuumgasung, Temperaturprofil 20/120/120/120/120/120/120/120/140/160°C, werden in die Einzugszone mit 6,7 kg/h MF-Harz-Pastillen nach

Beispiel 1, mit 0,7 kg/h eines mit Polyethylenoxidmonoethylether (Molmasse 2500) modifizierten Maleinsäureanhydrid-Isobuten- $\alpha$ -Methylstyren - Terpolymers (Molverhältnis 2 : 1 : 1,5; Molmassen-Gewichtsmittel Terpolymer rd. 17200, Umsetzungsgrad Anhydridgruppen im Terpolymer 60 Mol%), mit 1,3 kg/h Cellulosekurzfasern (3 mm) und mit 1,3 kg/h Polyamidkurzfasern (3 mm) dosiert. Über die Seitenstromdosiereinrichtung im 4. Zylinder wird mit 1 kg/h ein Gemisches aus 20 Masse% Köstrosorb 1008 (Chemiewerk Bad Köstritz, Deutschland) und 80 Masse% ein mit als Hydrochlorid eingesetztem Amindiol (Simulsol ADM 27, Seppic S.A., Paris, Frankreich) organisch modifizierter Na-Montmorillonit zugegeben. Nach intensiver Homogenisierung und Kondensation wird die Mischung in einer Profildüse zu einem Vollprofil geformt und nach Aushärtung konfektioniert.

Entsprechende Normprüfstäbe ergaben eine Zugfestigkeit von 46 MPa, eine Bruchdehnung von 3,7% und eine Kerbschlagzähigkeit von 0,73 J/cm<sup>2</sup>.

#### **Beispiel 10 Herstellung eines MF-Schaumstoffs**

1000g MF-Harz-Pastillen nach Beispiel 1 werden in 800g Methanol-Wasser-Gemisch (Volumenverhältnis 1:1) gelöst. Der Harzlösung werden unter intensiver Mischung mittels Ultraturrax 30g eines nichtionischen Tensides (Copolymer Ethylenoxid/Propylenoxid, Molverhältnis 1:1), 300g Pentan als Treibmittel, 10 g Ammonchlorid als 20% wässrige Lösung sowie 100g einer 50% wässrigen Lösung eines Vinylacetat-Hydroxyethylacrylat-Copolymers (Molverhältnis 2:1) unter Kühlung zugegeben.

Die Dispersion wird mit einer Zahnradpumpe in einen statischen Mischer gefördert, in dem sie unter hohem Druck auf 180 °C erwärmt wird. Über eine Breitschlitzdüse wird die Dispersion entspannt. Durch die Entspannung schäumen die verdampften Lösungsmittel das Harzgemisch auf und durch weitere Erwärmung (dielektrisch) auf 200°C erfolgt das vollständige Aushärten des Harzes.

Der Schaum wird anschließend konfektioniert und besitzt eine Dichte von ca. 30 kg/m<sup>3</sup>.

**Beispiel 11 Herstellung von Endlosfasern**

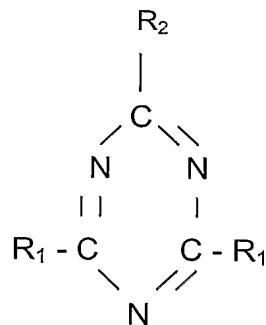
Das Harzgranulat entsprechend Beispiel 1 wird in einem Laborextruder aufgeschmolzen und auf 120°C erwärmt.

Die Schmelze wird bei konstanter Temperatur zur Einzugsöffnung einer Spinnpumpe gefördert. Mit der Spinnpumpe wird der für die Durchströmung eines Schmelzefilters und einer Spinndüse mit 6 Löchern erforderliche Vordruck aufgebaut. Die Harzschnmelze wird bei einer Abzugsgeschwindigkeit von 1300 m/min in einem von erwärmten Stickstoff durchströmten Abzugsschacht auf einen Fadendurchmesser von 8 - 10 µm ausgezogen und abgekühlt.

Nach Erstarren des Harzes werden die Fasern in einem zweiten Abschnitt des Abzugsschachtes in saurer Atmosphäre (trockener HCl) vollständig ausgehärtet und auf übliche Weise konfektioniert.

## Patentansprüche

1. Erzeugnisse, insbesondere Formmassen aus Triazinsegmenten enthaltenden Polymeren, **dadurch gekennzeichnet**, dass die Triazinsegmente enthaltenden Polymere Mischungen aus schmelzbaren 4- bis 18-Kern-Oligotriazinethern auf Basis von Triazinethern, insbesondere Aminotriazinethern der Struktur



$R_1 = R_4\text{-O-CHR}_3\text{-NH-}$ ;  $[R_4\text{-O-CHR}_3]_2\text{N-}$

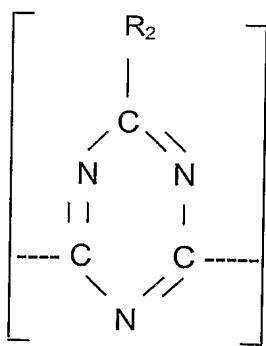
$R_2 = -\text{NH}_2$ ,  $-\text{NH-CHR}_3\text{-OR}_4$ ,  $-\text{N}[\text{CHR}_3\text{-O-}R_4]_2$ ,  $-\text{CH}_3$ ,  $-\text{C}_3\text{H}_7$ ,  $-\text{C}_6\text{H}_5$ ,  $-\text{OH}$ , Phthalimido-, Succinimido-,

$R_3 = \text{H oder C}_1\text{-C}_7$  - Alkyl;

$R_4 = \text{C}_1\text{-C}_{18}$  - Alkyl; H,

sind.

2. Erzeugnisse nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Triazinsegmente in den Oligotriazinethern



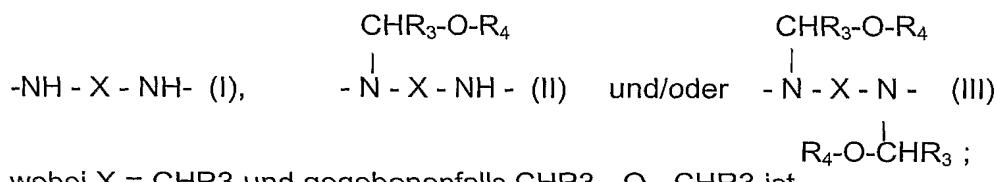
$R_2 = -\text{NH}_2$ ,  $-\text{NH-CHR}_3\text{-OR}_4$ ,  $-\text{N}[\text{CHR}_3\text{-O-}R_4]_2$ ,  $-\text{CH}_3$ ,  $-\text{C}_3\text{H}_7$ ,  $-\text{C}_6\text{H}_5$ ,  $-\text{OH}$ , Phthalimido-, Succinimido-,

$R_3 = \text{H oder C}_1\text{-C}_7$  - Alkyl;

$R_4 = \text{C}_1\text{-C}_{18}$  - Alkyl; H,

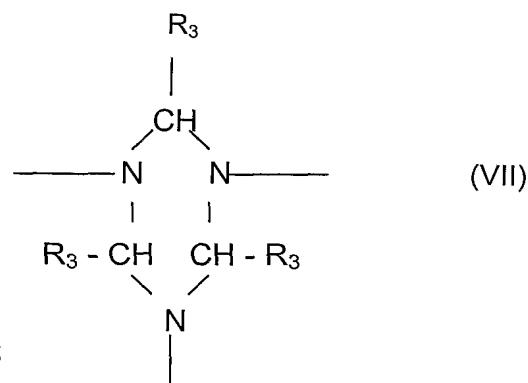
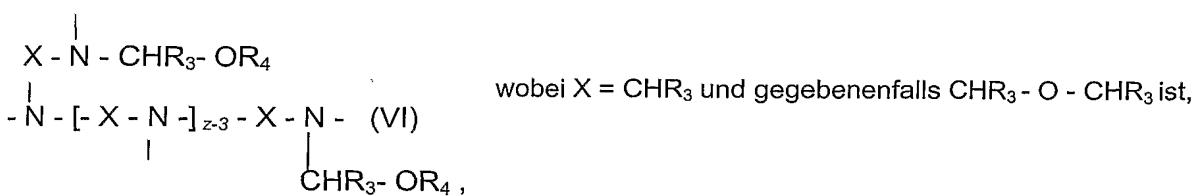
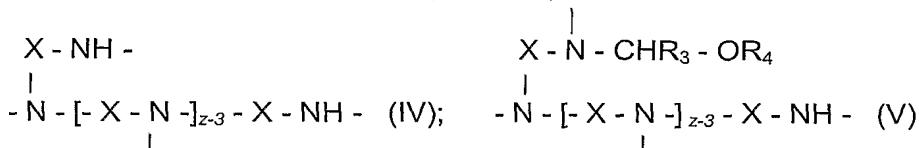
durch Brückenglieder zu 4- bis 18-Kern-Oligotriazinethern mit linearer und/oder verzweigter Struktur verknüpft sind.

3. Erzeugnisse nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, die Brückenglieder bei linearer Verknüpfung der Triazinringe den Typ I bis III bilden



wobei X = CHR3 und gegebenenfalls CHR3 - O - CHR3 ist.

4. Erzeugnisse nach Anspruch 2 oder 3, dadurch gekennzeichnet, dass die Brückenglieder bei verzweigter Struktur ( $z > v + 2$ ;  $z$  = Zahl der verknüpften Triazinringe;  $v$  = Zahl der Verzweigungspunkte) sowohl Brückenglieder von Typ I bis III in den linearen Kettensegmenten als auch Brückenglieder vom Typ IV bis VII in den durchgängig verzweigten Kettensegmenten ( $z = v + 2$ ) sind



5. Erzeugnisse nach mindestens einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass der Substituent  $R_4$  in den Triazinethern, insbesondere Aminotriazinethern oder Oligotriazinethern ausschliesslich  $C_1-C_{18}$  - Alkyl oder überwiegend  $C_1-C_{18}$  - Alkyl ist.
6. Erzeugnisse nach mindestens einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass in den Oligotriazinethern das Molverhältnis Ethergruppen/Triazinsegmente 1 : 2 bis 4,5 : 1 beträgt.
7. Erzeugnisse nach mindestens einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass Oligotriazinether, bei denen in den Brückenglieder  $X = CHR_3 - O - CHR_3$  ist, bis zu 35 Masse% in den Formmassen aus Triazinsegmente enthaltenden Polymeren enthalten sind.
8. Erzeugnisse nach mindestens einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Erzeugnisse, insbesondere Formmassen aus Triazinsegmente enthaltenden Polymeren bis zu 75 Masse% Füllstoffe, Adsorbermaterialien und/oder Verstärkungsfasern, bis zu 50 Masse% weitere reaktive Polymere vom Typ Ethylen-Copolymere, Maleinsäureanhydrid-Copolymere, modifizierte Maleinsäureanhydrid-Copolymere, Poly(meth)acrylate, Polyamide, Polyester und/oder Polyurethane, sowie bis zu 2 Masse% Stabilisatoren, UV-Absorber und/oder Hilfsstoffe, enthalten.
9. Erzeugnisse nach mindestens einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Oligotriazinether in polaren Lösungsmitteln vom Typ  $C_1-C_{10}$ -Alkohole, Dimethylformamid oder Dimethylsulfoxid löslich sind.
10. Erzeugnisse nach mindestens einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass diese durch thermoplastische Verarbeitung von Formmassen aus Mischungen von schmelzbaren 4- bis 18 Kern-Oligotriazinethern auf der Basis der Struktur gemäß Anspruch 1 hergestellt sind.
11. Erzeugnisse nach mindestens einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Oligotriazinether 4- bis 8-Kern-Oligotriazinether sind.

12. Erzeugnisse nach mindestens einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Oligotriazinether in den Mischungen Oligotriazinether mit  $R_3 = H$  sind.

13. Erzeugnisse nach mindestens einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Mischungen aus Oligotriazinethern 70 bis 90 Masse% Oligotriazinether in linearer Verknüpfung enthalten.

14. Erzeugnisse nach mindestens einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die als weitere reaktive Polymere in den Erzeugnissen, insbesondere Formmassen gegebenenfalls enthaltenen modifizierten Maleinsäureanhydrid-Copolymere partiell oder vollständig veresterte, amidierte bzw. imidierte Maleinsäureanhydrid-Copolymere sind.

15. Erzeugnisse nach mindestens einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Erzeugnisse Halbzeuge, bevorzugt Platten, Rohre, Profile, Beschichtungen, Schaumstoffe, Fasern oder nach dem Harzinfusionsverfahren hergestellte Laminate, oder Formstoffe, bevorzugt Spritzgussteile, nach dem Harzinfusions- bzw. Harzinjektionsverfahren hergestellte Bauteile oder aus Fasern nach der Wickel-, Flecht- oder Pultrusionstechnik und nachfolgender Harzimprägnierung hergestellte Bauteile, sind.

16. Erzeugnisse nach mindestens einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die 4- bis 18-Kern Oligotriazinether aus Mischungen von Oligotriazinethern bestehen, bei denen

$R_2 = -NH_2$ ,  $-NH-CHR_3-OR_4$ , oder  $-N[CHR_3-O-R_4]_2$ ;

$R_3 = H$ ;

$R_4 = C_1-C_{18}$  - Alkyl oder H;

bedeuten.

17. Erzeugnisse nach mindestens einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Mischungen aus Oligotriazinethern 70 bis 90 Masse% Oligotriazinether enthalten, in denen die Triazinsegmente durch  $-NH-CHR_3-NH-$  - Gruppen verknüpft sind.

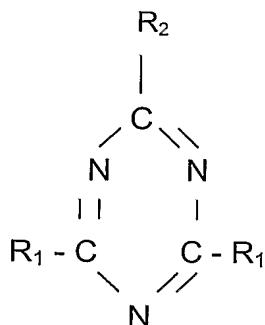
18. Erzeugnisse nach mindestens einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die als weitere reaktive Polymere in den Mischungen aus Oligotriazinethern gegebenenfalls enthaltenen modifizierten Maleinsäureanhydrid-

Copolymerne partiell oder vollständig veresterte bzw. amidierte Maleinsäureanhydrid-Copolymerne sind.

19. Erzeugnisse nach mindestens einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die in den Formmassen enthaltenen Füllstoffe bzw. Adsorbermaterialien  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Al}(\text{OH})_3$ ,  $\text{SiO}_2$ , Bariumsulfat, Calciumcarbonat, Glaskugeln, Kieselerde, Glimmer, Quarzmehl, Schiefermehl, Mikrohohlkugeln, Russ, Talkum, Schichtsilikate, Molekularsiebe, Gesteinsmehl, Holzmehl, Cellulose, Cellulosederivate, bevorzugt als Füllstoffe Schichtsilikate vom Typ Mont-morillonit, Bentonit, Kaolinit, Muskovit, Hectorit, Fluorhectorit, Kanemit, Revdit, Gru-mantit, Illerit, Saponit, Beidelit, Nontronit, Stevensit, Laponit, Taneolit, Vermiculit, Halloysit, Volkonskoit, Magadit, Rectorit, Kenyaite, Sauconit, Borfluorphlogopite und/oder synthetische Smectite, sowie bevorzugt als Adsorbermaterial Schichtsilikate vom Typ Montmorillonit, Bentonit, Hectorit, Molekularsiebe des Typen A, X, Y, besonders 5A, Adsorber auf Siliciumdioxidbasis, Mikrohohlkugeln, Cellulose und/oder Cellulosederivate sind.

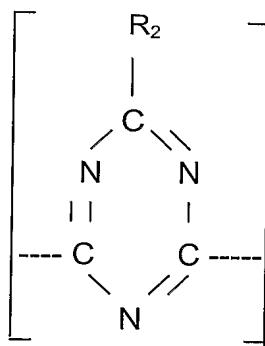
20. Erzeugnisse nach mindestens einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die in den Formmassen enthaltenen Verstärkungsfasern anorganische Fasern, insbesondere Glasfasern und/oder Kohlenstofffasern, Naturfasern, insbesondere Cellulosefasern sowie Flachs, Jute, Kenaf und Holzfasern, und/oder Kunststofffasern, insbesondere Fasern aus Polyacrylnitril, Polyvinylalkohol, Polyvinylacetat, Polypropylen, Polyester und/oder Polyamiden, sind.

21. Verfahren zur Herstellung von Erzeugnissen, insbesondere Formmassen aus Triazinsegmenten enthaltenden Polymeren,  
dadurch gekennzeichnet,  
dass Erzeugnisse, insbesondere Formmassen, die aus Mischungen aus schmelzbaren, in stark polaren Lösungsmitteln vom Typ  $\text{C}_1\text{-C}_{10}$ -Alkohole, Dimethylformamid oder Dimethylsulfoxid löslichen, 4- bis 18-Kern-Oligotriazinethern auf Basis von Aminotriazinethern der Struktur



$R_1 = R_4\text{-O-CHR}_3\text{-NH-}$  ;  $[R_4\text{-O-CHR}_3]_2\text{N-}$   
 $R_2 = \text{-NH}_2$ ,  $\text{-NH-CHR}_3\text{-OR}_4$ ,  $\text{-N[CHR}_3\text{-O-R}_4\text{]}_2$ ,  $\text{-CH}_3$ ,  $\text{-C}_3\text{H}_7$ ,  $\text{-C}_6\text{H}_5$ ,  
 $R_3 = \text{H oder C}_1\text{-C}_7$  - Alkyl;  
 $R_4 = \text{C}_1\text{-C}_{18}$  - Alkyl; H,

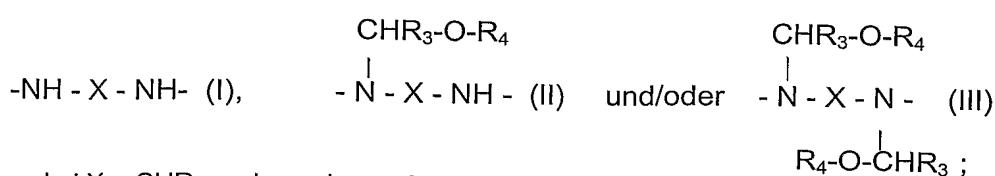
bestehen, wobei die Triazinsegmente in den Oligotriazinethern



$R_2 = \text{-NH}_2$ ,  $\text{-NH-CHR}_3\text{-OR}_4$ ,  $\text{-N[CHR}_3\text{-O-R}_4\text{]}_2$ ,  $\text{-CH}_3$ ,  $\text{-C}_3\text{H}_7$ ,  $\text{-C}_6\text{H}_5$ ,  
 $R_3 = \text{H oder C}_1\text{-C}_7$  - Alkyl;  
 $R_4 = \text{C}_1\text{-C}_{18}$  - Alkyl; H,

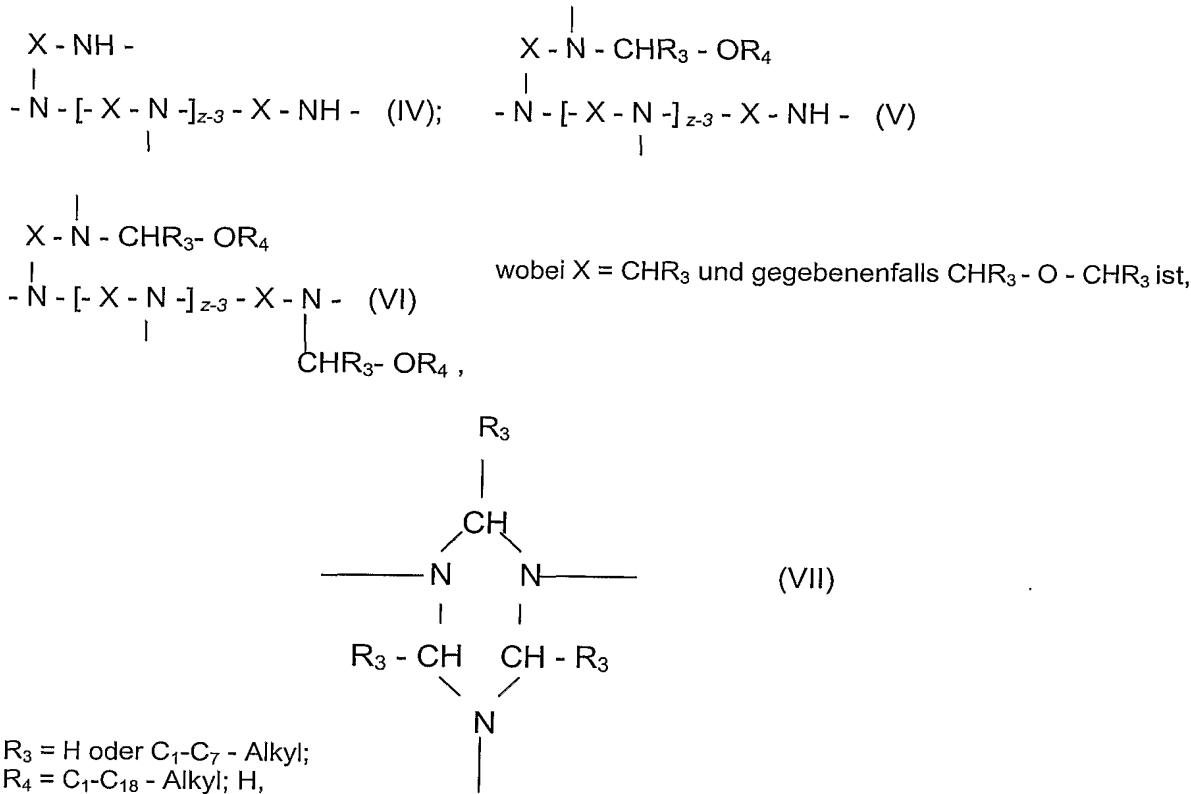
durch Brückenglieder zu 4- bis 18-Kern-Oligotriazinethern mit linearer und/oder verzweigter Struktur verknüpft sind,

die Brückenglieder bei linearer Verknüpfung der Triazinringe den Typ I bis III bilden



und die Brückenglieder bei verzweigter Struktur ( $z > v + 2$ ;  $z$  = Zahl der verknüpften Triazinringe;  $v$  = Zahl der Verzweigungspunkte) sowohl Brückenglieder von Typ I bis III in

den linearen Kettensegmenten als auch Brückenglieder vom Typ IV bis VII in den durchgängig verzweigten Kettensegmenten ( $z = v + 2$ ) sind



wobei der Substituent  $\text{R}_4$  in den Aminotriazinethern bzw. Oligotriazinethern ausschließlich  $\text{C}_1\text{-C}_{18}$  - Alkyl oder überwiegend  $\text{C}_1\text{-C}_{18}$  - Alkyl ist,

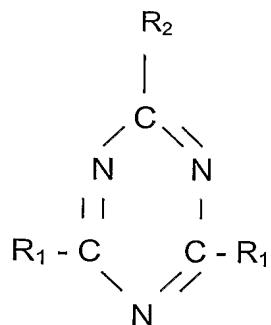
wobei in den Oligotriazinethern das Molverhältnis Ethergruppen/Triazinsegmente 1 : 2 bis 4,5 : 1 beträgt,

wobei Oligotriazinether, bei denen in den Brückenglieder  $X = \text{CHR}_3 - \text{O} - \text{CHR}_3$  ist, bis zu 35 Masse% in den Formmassen aus Triazinsegmente enthaltenden Polymeren enthalten sein können,

und wobei die Erzeugnisse, insbesondere die Formmassen aus Triazinsegmente enthaltenden Polymeren gegebenenfalls bis zu 75 Masse% Füllstoffe und/oder Verstärkungsfasern, bis zu 50 Masse% weitere reaktive Polymere vom Typ Ethylen-Copolymere, Maleinsäureanhydrid-Copolymere, modifizierte Maleinsäureanhydrid-Copolymere, Poly(meth)acrylate, Polyamide, Polyester und/oder Polyurethane, sowie bis zu 2 Masse% Stabilisatoren, UV-Absorber und/oder Hilfsstoffe, enthalten können,

nach einem Mehrstufenverfahren hergestellt werden, bei dem

- in der ersten Verfahrensstufe Vorkondensate aus C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-Aldehyden und Triazin-derivaten der Struktur



R<sub>1</sub> = -NH<sub>2</sub>

R<sub>2</sub> = -NH<sub>2</sub>, -CH<sub>3</sub>, -C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>, -C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, -OH, Phthalimido-, Succinimido-,

mit einem Molverhältnis Triazinderivat/Aldehyd 1:1 bis 1:4 durch Umsetzung mit C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoholen in Gegenwart ionischer Katalysatoren bei 5 bis 100°C verethert und die erhaltenen C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alkyl-oxa-C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-alkylen-amino- substituierten Triazinderivate gegebenenfalls durch Umetherung mit C<sub>4</sub>-C<sub>18</sub>-Alkoholen unter Abdestillation von C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>- Alkoholen bei 80 bis 120°C in C<sub>4</sub>-C<sub>18</sub>-alkyl-oxa-C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-alkylen-amino-substituierte Triazinderivate überführt werden, wobei durch das eingesetzte Verhältnis Hydroxy-C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-alkylen-amino - Gruppen / Alkohol eine vollständige oder überwiegende Veretherung der Hydroxygruppen der Hydroxy-C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-alkylen-amino-triazine erzielt wird,

- in der zweiten Verfahrensstufe zur Aufarbeitung des veretherten Vorkondensats nichtumgesetzter Alkohol und Wasser aus dem neutralisierten Reaktionsansatz abgetrennt wird, und gegebenenfalls die Schmelze der Aminotriazinether bei 70 bis 120°C in 70 bis 150 Masse%, bezogen auf die Aminotriazinether, C<sub>3</sub>- bis C<sub>6</sub>-Alkoholen aufgelöst wird und nach Abkühlung auf 15 bis 40°C unlösliche Anteile abgetrennt und die zugesetzten C<sub>3</sub>- bis C<sub>6</sub>-Alkohole bei 70 bis 140°C bis zu einem Restgehalt von 5 bis 20 Masse% verdampft werden, wobei in der zweiten Verfahrensstufe ein pH-Wert von 7 bis 10 eingehalten wird,
- in der dritten Verfahrensstufe zur Kondensation der Aminotriazinether zu Oligotriazinethern die erhaltene Schmelze, die C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>-alkyl-oxa-C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-alkylen-amino - substituierte Triazine sowie geringe Anteile an Oligotriazinethern und an nicht-umgesetztem bzw. nicht abgetrenntem Alkohol enthält, gegebenenfalls nach einer Temperierung von 20 bis 120 min bei 70 bis 140°C, in einen kontinuierlichen Kneterdosiert, bei einer Verweilzeit von 2 bis 12 min bei 140 bis 220°C unter Entgasung umgesetzt, und die Oligotriazinether, gegebenenfalls unter Dosierung von bis zu 75

Masse% Füllstoffen und/oder Verstärkungsfasern, weiteren reaktiven Polymeren vom Typ Ethylen-Copolymere, Maleinsäureanhydrid-Copolymere, modifizierte Maleinsäure-anhydrid-Copolymere, Poly(meth)acrylate, Polyamide, Polyester und/oder Polyurethane, sowie bis zu 2 Masse%, jeweils bezogen auf die Oligotriazinether, Stabilisatoren, UV-Absorbern und/oder Hilfsstoffen in die Schmelze, gegebenenfalls nach Schmelzefiltration, ausgetragen und granuliert werden,

und wobei die in der ersten Verfahrensstufe eingesetzten Vorkondensate aus Triazinderivaten und C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-Aldehyden gegebenenfalls in einer der ersten Verfahrensstufe vorgelagerten Reaktionsstufe durch Hydroxyalkylierung von Triazinderivaten mit C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-Aldehyden in C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoholen oder Mischungen aus 70 bis 99 Masse% C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoholen und 30 bis 1 Masse% Wasser, gegebenenfalls in Gegenwart ionischer Katalysatoren, bei 45 bis 90°C und Verweilzeiten von 15 bis 140 min hergestellt werden, und die Lösungen der Vorkondensate aus Triazinderivaten und C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-Aldehyden, gegebenenfalls nach Neutralisation, direkt bei der Veretherung in der ersten Verfahrensstufe eingesetzt werden.

22. Verfahren nach Anspruch 21, dadurch gekennzeichnet, dass die Veretherung von Vorkondensaten aus C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-Aldehyden und Triazinderivaten in der ersten Verfahrensstufe in Gegenwart saurer Katalysatoren bei pH = 3 bis 4 erfolgt.

23. Verfahren nach Anspruch 21 oder 22, dadurch gekennzeichnet, dass als ionische Katalysatoren und/oder zur Neutralisation des Reaktionsansatzes anorganische oder organische Säuren, Basen, Ionenaustauschharze und/oder saure Zeolithe eingesetzt werden.

24. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 21 bis 23, dadurch gekennzeichnet, dass bei der Hydroxyalkylierung in der der ersten Verfahrensstufe vorgelagerten Reaktionsstufe eine methanolische Formaldehydlösung mit einem Feststoffgehalt von 40 bis 50 Masse% eingesetzt wird, die durch Auflösung von Paraformaldehyd in Methanol-Wasser-Mischungen hergestellt wird.

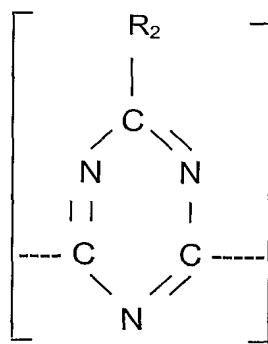
25. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 21 bis 24, dadurch gekennzeichnet, dass die Hydroxyalkylierung von Triazinderivaten mit C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-Aldehyden in der der ersten Verfahrensstufe vorgelagerten Reaktionsstufe in Gegenwart alkalischer Katalysatoren bei pH = 8 bis 9 erfolgt.

26. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 21 bis 25, dass in der ersten Verfahrensstufe die Veretherung der Vorkondensate mit C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoholen in Gegenwart von 10 bis 300 Masse%, bezogen auf die Trockensubstanz der eingesetzten Vorkondensate, Molekularsieben durchgeführt wird.

27. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 21 bis 26, dadurch gekennzeichnet, dass in der ersten Verfahrensstufe die Veretherung der Vorkondensate mit C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoholen in zwei Reaktionsschritten durchgeführt wird, wenn die Herstellung der Vorkondensate aus Triazinderivaten und C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-Aldehyden in der der ersten Verfahrensstufe vorgelagerten Reaktionsstufe erfolgt.

28. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 21 bis 26, dadurch gekennzeichnet, dass die der ersten Verfahrensstufe vorgelagerte Reaktionsstufe und die erste Verfahrensstufe in einem Verfahrensschritt gleichzeitig durchgeführt werden, wobei als Katalysatoren Mischungen aus alkalischen und sauren Ionenaustauschharzen mit einem Verhältnis der Ionenaustauschkapazitäten von 1 : 1,15 bis 1 : 1,7 eingesetzt werden.

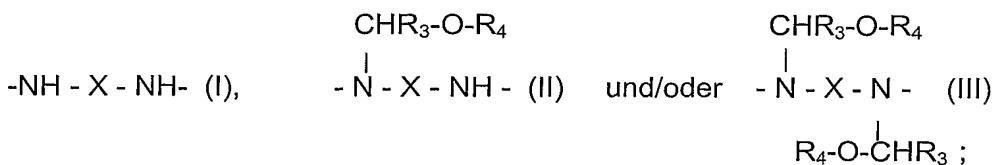
29. Verfahren zur Herstellung von Erzeugnissen, dadurch gekennzeichnet, dass Formmassen aus Mischungen von schmelzbaren 4- bis 18-Kern-Oligotriazinethern auf Basis von Triazinethern der Struktur



R<sub>2</sub> = -NH<sub>2</sub>, -NH-CHR<sub>3</sub>-OR<sub>4</sub>, -N[CHR<sub>3</sub>-O-R<sub>4</sub>]<sub>2</sub>, -CH<sub>3</sub>, -C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>, -C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>,  
 R<sub>3</sub> = H oder C<sub>1</sub>-C<sub>7</sub> - Alkyl;  
 R<sub>4</sub> = C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub> - Alkyl; H,

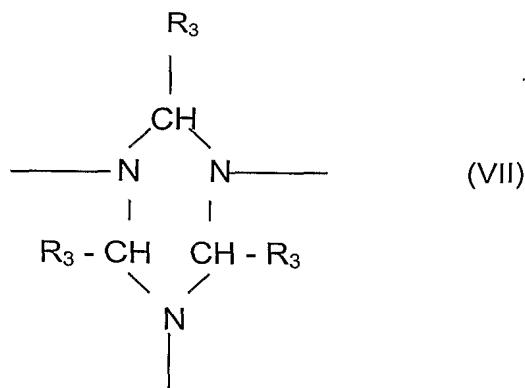
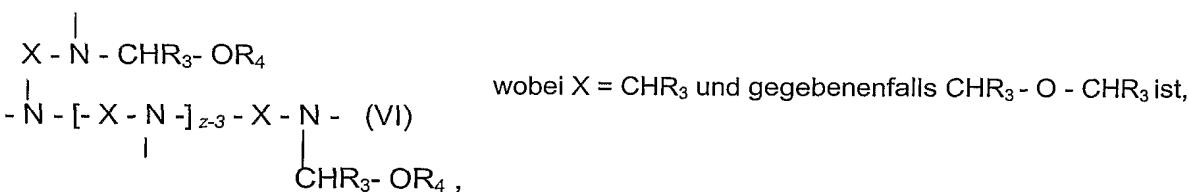
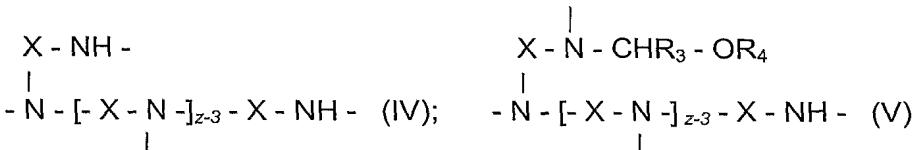
durch Brückenglieder zu 4- bis 18-Kern-Oligotriazinethern mit linearer und/oder verzweigter Struktur verknüpft sind.

die Brückenglieder bei linearer Verknüpfung der Triazinringe den Typ I bis III bilden



wobei  $X = \text{CHR}_3$  und gegebenenfalls  $\text{CHR}_3 - \text{O} - \text{CHR}_3$  ist,

und die Brückenglieder bei verzweigter Struktur ( $z > v + 2$ ;  $z$  = Zahl der verknüpften Triazinringe;  $v$  = Zahl der Verzweigungspunkte) sowohl Brückenglieder von Typ I bis III in den linearen Kettensegmenten als auch Brückenglieder vom Typ IV bis VII in den durchgängig verzweigten Kettensegmenten ( $z = v + 2$ ) sind



$R_3 = H$  oder  $C_1-C_7$  - Alkyl;  
 $R_4 = C_1-C_{18}$  - Alkyl;  $H$ ,

wobei der Substituent  $R_4$  in den Aminotriazinethern bzw. Oligotriazinethern ausschliesslich  $C_1$ - $C_{18}$  - Alkyl oder überwiegend  $C_1$ - $C_{18}$  - Alkyl ist.

wobei in den Oligotriazinethern das Molverhältnis Ethergruppen/Triazinsegmente 1 : 2 bis 4,5 : 1 beträgt.

wobei Oligotriazinether, bei denen in den Brückenglieder  $X = \text{CHR}_3 - \text{O} - \text{CHR}_3$  ist, bis zu 35 Masse% in den Formmassen aus Triazinsegmenten enthaltenden Polymeren enthalten sein können,

und wobei die Erzeugnisse aus Triazinsegmenten enthaltenden Polymeren bis zu 75 Masse% Füllstoffe bzw. Adsorbermaterialien und/oder Verstärkungsfasern, bis zu 50 Masse% weitere reaktive Polymere vom Typ Ethylen-Copolymere, Maleinsäureanhydrid-Copolymere, modifizierte Maleinsäureanhydrid-Copolymere, Poly(meth)acrylate, Polyamide, Polyester und/oder Polyurethane, sowie bis zu 2 Masse% Stabilisatoren, UV-Absorber und/oder Hilfsstoffe, enthalten können,

in kontinuierlichen Knetern bei Massetemperaturen von 105 bis 220°C und Verweilzeiten von 2 bis 12 min, gegebenenfalls unter Zusatz von bis zu 300 Masse% Füllstoffen und/oder Verstärkungsfasern, bis zu 100 Masse% weiteren reaktiven Polymeren vom Typ Ethylen-Copolymere, Maleinsäureanhydrid-Copolymere, modifizierte Maleinsäureanhydrid-Copolymere, Poly(meth)acrylate, Polyamide, Polyester, und/oder Polyurethane, sowie bis zu 2 Masse%, jeweils bezogen auf die eingesetzten Oligotriazinether, Stabilisatoren, UV-Absorber und/oder Hilfsstoffe, aufgeschmolzen werden und unter Aushärtung der Oligotriazinether nach üblichen Verarbeitungsverfahren für thermoplastische Polymere

A) als Schmelze auf einen Glättwerk aufgegeben und als Platte über Transportbänder abgezogen und geschnitten oder auf Flächenbahnen aus Metallfolien, Kunststofffolien, Papierbahnen oder Textilbahnen aufgesiegelt und als Mehrkomponentenverbunde abgezogen und konfektioniert werden, oder

B) über eine Profildüse ausgetragen und als Profil oder Plattenmaterial abgezogen, geschnitten und konfektioniert werden, oder

C) über eine Ringdüse ausgetragen, unter Einpressen von Luft als Rohr abgezogen, geschnitten und konfektioniert werden, oder

D) nach Eindosierung von Treibmitteln über eine Breitschlitzdüse ausgetragen und als geschäumtes Plattenmaterial abgezogen werden, oder

E) über die Breitschlitzdüse einer Rohrbeschichtungsanlage ausgetragen und schmelzflüssig auf das rotierende Rohr aufgesiegelt werden, oder

F) in Spritzgussmaschinen, bevorzugt mit Dreizonenschnecken einer Schneckenlänge von 18 bis 24 D, hohen Einspritzgeschwindigkeiten und bei Werkzeugtemperaturen von 5 bis 70°C, zu Spritzgussformteilen verarbeitet werden, oder

G) in Schmelzespinnanlagen mittels Schmelzepumpe durch das Kapillarwerkzeug in den Blasschacht extrudiert und als Fäden abgezogen oder nach dem Melt-Blow-Verfahren als Fasern abgetrennt, oder als Schmelze nach dem Rotationsspinnverfahren in eine Scher-

feldkammer mit organischen Dispergiermitteln unter Bildung von Faserfibriden ausge-  
tragen, und in Nachfolgeeinrichtungen weiterverarbeitet werden, oder  
H) nach dem Harzinfusionsverfahren in eine offene Form mit dem Faserhalbzeug dosiert  
und nach der Vakumsacktechnologie zu Laminaten ausgeformt werden, oder  
I) nach dem Harzinjektionsverfahren in eine verriegelbare Form, in dem sich Preforms aus  
textilem Material befinden, injiziert werden und zu Bauteilen ausgeformt und ausgehärtet  
werden, oder  
K) zur Schmelzeimprägnierung von nach dem Wickelverfahren, Flechtverfahren oder  
Pultrusionsverfahren hergestellter Bauteilrohlinge eingesetzt werden,  
und die Erzeugnisse gegebenenfalls zur vollständigen Aushärtung einer thermischen  
Nachbehandlung bei Temperaturen von 180 bis 220°C und Verweilzeiten von 30 bis 120  
min unterzogen werden.

30. Verfahren zur Herstellung von Erzeugnissen nach Anspruch 29, dadurch  
gekennzeichnet, dass die Herstellung von Faserfibriden aus Oligotriazinethern durch

- Eintrag der Schmelze über Eintragsdüsen bei Schmelztemperaturen von 105 bis 130°C in eine Scherfeldkammer, die auf 95 bis 135°C erhitzte hochsiedende organi-  
sche Dispergiermittel, bevorzugt Paraffinöl oder Motorenöl, enthält, wobei in die  
Scherfeldkammer saure Gase, bevorzugt Chlorwasserstoff oder Schwefeldioxid, ein-  
geleitet werden, und wobei der aus der Eintragsdüse austretende Schmelzestrang  
durch das vom Rotor verwirbelte Öl unter Faserbildung verstreckt und zerteilt wird,
- Überführung der Dispersion der gebildeten Faserfibre in organischen Dispergier-  
mitteln in einen Siebabscheider unter gleichzeitiger Extraktion der hochsiedenden  
Dispergiermittel mit niedrigsiedenden Kohlenwasserstoffen, bevorzugt Hexan oder  
Heptan,
- Austrag des Faserfibre-Kurzfaservlieses und gegebenenfalls thermische Nachver-  
netzung des Kurzfaservlieses bei Temperaturen von 180 bis 210°C und Verweilzeiten  
von 40 bis 120 min, erfolgt.

31. Verwendung von Erzeugnissen, insbesondere Formmassen nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 20 für Anwendungen mit hohen Anforderungen an Flammfestigkeit und Wärmebeständigkeit im Bauwesen, Maschinenbau und Fahrzeugindustrie, insbesondere in Form von Schaumplatten als Isolationsbauteile, in Form von Platten als Verkleidungselemente, in Form von Rohren und Hohlprofilen in der Lüftungstechnik, in Form von Spritzgussteilen als Funktionsteile sowie in Form von Fasern insbesondere zur Herstellung von Elektroisolationspapieren, Feuerschutzkleidung, Kleidung für hohe Arbeitstemperaturen, Brandschutzdecken, Filtervliesen, Filzen für Papiermaschinen sowie Fahrzeug- bzw. Maschinen-Isolationsabdeckungen, in Form von faserverstärkten Kunststoffbauteilen nach dem Harzinfusionsverfahren, in Form von Sandwichbauteilen nach dem Harzinjektionsverfahren sowie in Form komplexer Bauteile, Behälter oder Profile nach dem Wickel-, Flecht- oder Pultrusionsverfahren.

32. Verwendung von Formmassen nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 20 zur Schmelzverarbeitung, insbesondere als Schmelzkleber und zur Herstellung von Platten, Rohren, Profilen, Spritzgussteilen, Fasern, Beschichtungen und Schaumstoffen, sowie zur Verarbeitung aus Lösung oder Dispersion als Adhesiv, Imprägnierharz, Lackharz oder Laminierharz oder zur Herstellung von Schäumen, Mikrokapseln oder Fasern.

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/DE 02/04305

**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**

IPC 7 C08G73/06

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

**B. FIELDS SEARCHED**

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C08G

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

WPI Data, PAJ, EPO-Internal

**C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 5 942 598 A (IWA RIICHI ET AL) 24 August 1999 (1999-08-24) claims 1,2 -----	1-32
A	DE 196 44 930 A (BAYER AG) 19 March 1998 (1998-03-19) claims 1-5 -----	1-32

Further documents are listed in the continuation of box C.

Patent family members are listed in annex.

° Special categories of cited documents :

- °A° document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- °E° earlier document but published on or after the international filing date
- °L° document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- °O° document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- °P° document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- °T° later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- °X° document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- °Y° document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- °&° document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

7 May 2003

Date of mailing of the international search report

15/05/2003

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Glanddier, A

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

Information on patent family members

International Application No

PCT/DE 02/04305

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)		Publication date
US 5942598	A 24-08-1999	JP	3392213 B2	31-03-2003
		JP	7285948 A	31-10-1995
		CN	1120539 A ,B	17-04-1996
		EP	0678540 A1	25-10-1995
		US	5681921 A	28-10-1997
		US	5789532 A	04-08-1998
		US	5783659 A	21-07-1998
<hr/>				
DE 19644930	A 19-03-1998	DE	19644930 A1	19-03-1998
		AT	210163 T	15-12-2001
		DE	59705691 D1	17-01-2002
		DK	925319 T3	02-04-2002
		WO	9811150 A1	19-03-1998
		EP	0925319 A1	30-06-1999
		ES	2168144 T3	01-06-2002
		JP	2001503077 T	06-03-2001
		KR	2000036127 A	26-06-2000
		PT	925319 T	31-05-2002
<hr/>				

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen  
PCT/DE 02/04305

A. KLASIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES  
IPK 7 C08G73/06

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

## B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole )  
IPK 7 C08G

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

WPI Data, PAJ, EPO-Internal

## C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie <sup>a</sup>	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	US 5 942 598 A (IWA RIICHI ET AL) 24. August 1999 (1999-08-24) Ansprüche 1,2 ----	1-32
A	DE 196 44 930 A (BAYER AG) 19. März 1998 (1998-03-19) Ansprüche 1-5 -----	1-32

Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

Siehe Anhang Patentfamilie

- <sup>b</sup> Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :
- \*A\* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist
- \*E\* älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist
- \*L\* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)
- \*O\* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht
- \*P\* Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist
- \*T\* Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist
- \*X\* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung, die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erforderlicher Tätigkeit beruhend betrachtet werden
- \*Y\* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung, die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erforderlicher Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist
- \*&\* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der Internationalen Recherche	Absendedatum des internationalen Recherchenberichts
7. Mai 2003	15/05/2003
Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl. Fax: (+31-70) 340-3016	Bevollmächtigter Bediensteter Glanddier, A

**INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT**

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/DE 02/04305

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
US 5942598	A 24-08-1999	JP	3392213 B2	31-03-2003
		JP	7285948 A	31-10-1995
		CN	1120539 A , B	17-04-1996
		EP	0678540 A1	25-10-1995
		US	5681921 A	28-10-1997
		US	5789532 A	04-08-1998
		US	5783659 A	21-07-1998
<hr/>				
DE 19644930	A 19-03-1998	DE	19644930 A1	19-03-1998
		AT	210163 T	15-12-2001
		DE	59705691 D1	17-01-2002
		DK	925319 T3	02-04-2002
		WO	9811150 A1	19-03-1998
		EP	0925319 A1	30-06-1999
		ES	2168144 T3	01-06-2002
		JP	2001503077 T	06-03-2001
		KR	2000036127 A	26-06-2000
		PT	925319 T	31-05-2002
<hr/>				